



Titre: Étude de la modification par illumination de la structure du silicium
Title: amorphe hydrogéné

Auteur: Janik Zikovsky
Author:

Date: 2004

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Zikovsky, J. (2004). Étude de la modification par illumination de la structure du
Citation: silicium amorphe hydrogéné [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7213/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7213/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:**
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DE LA MODIFICATION PAR ILLUMINATION
DE LA STRUCTURE DU SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ

JANIK ZIKOVSKY
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
AVRIL 2004



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

Acquisitions et
services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-612-91975-7

Our file Notre référence

ISBN: 0-612-91975-7

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this dissertation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de ce manuscrit.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the dissertation.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ÉTUDE DE LA MODIFICATION PAR ILLUMINATION
DE LA STRUCTURE DU SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ

présenté par: ZIKOVSKY Janik

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'État, Président

M. YELON Arthur, Ph.D., Membre et directeur de recherche

M. SACHER Edward, Ph.D., Membre et codirecteur de recherche

M. SCHIETTEKATTE François, Ph.D., Membre

Remerciements

L'auteur tient à remercier son directeur de recherche, M. Arthur Yelon, et son codirecteur de recherche, M. Edward Sacher.

L'auteur tient également à remercier l'équipe de nanocalorimétrie, dirigée par M. François Schiettekatte, et composée des étudiants Jean-François Mercure et Rachid Karmouch.

De plus, nous tenons à remercier Luke MacQueen, et son directeur de recherche Michael Wertheimer, pour le dépôt de silicium amorphe hydrogéné. Nous devons également des remerciements aux laboratoires NREL, à Golden Colorado, pour avoir fourni d'autres échantillons de silicium amorphe hydrogéné.

Nous remercions également Hélène Bourque, Olivier Grenier et François Rigano pour leur aide dans leurs laboratoires respectifs.

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié la modification de la structure du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) par l'illumination. Le a-Si:H est un matériau important dans la réalisation de cellules photovoltaïques à faible coût. Malheureusement, ce matériau souffre de l'effet Staebler-Wronski, dans lequel l'exposition à la lumière crée des défauts dans le matériau qui réduisent sa conductivité. De nombreuses expériences ont été faites et plusieurs théories ont été avancées pour tenter d'expliquer l'effet Staebler-Wronski depuis sa découverte en 1977, mais sa véritable cause demeure inconnue.

Dans une première partie du travail présenté dans ce document nous avons observé la modification sous illumination de la structure du a-Si:H par spectroscopie infrarouge photoacoustique à transformée de Fourier. Cette technique de mesure non-destructive permet de mesurer indirectement le nombre de liens Si-H et Si-H₂ présents dans le matériau via l'intensité absorbée dans l'infrarouge aux nombres d'ondes de 2000 et 2090 cm⁻¹. Les échantillons observés en photoacoustiques ont été produits par NREL (*National Renewable Energy Laboratories*), au Colorado.

Une déconvolution du pic en ses composantes à 1990 et 2060 cm⁻¹ environ a été effectuée par un logiciel Matlab. Lors de l'illumination nous avons également observé l'apparition de pics de contaminants situés à 2050 et 2072 cm⁻¹ qui étaient malheureusement superposés à notre pic d'intérêt. Il a donc fallu effectuer une déconvolution sur les quatre pics pour tenter d'éliminer leur influence.

Lors d'une illumination de plusieurs heures on observe une augmentation de 1% à 5% de la hauteur du pic correspondant aux liens Si-H, situé à 1990 cm⁻¹ environ. Le pic attribué aux liens Si-H₂ augmente également mais étant superposé aux contaminants il est difficile d'attribuer cela à un véritable changement dans le nombre de liens Si-H₂.

Les mesures étant effectuées en mode *step-scan DSP* nous avons également obtenu des spectres de phases, qui peuvent donner une information supplémentaire sur la provenance du signal IR. Par contre, étant donné la minceur de l'échantillon et la vitesse

maximale atteignable par le spectromètre FTIR ne permettant pas d'atteindre une profondeur d'échantillonnage suffisamment faible, il n'a pas été possible d'extraire de l'information supplémentaire des spectres de phase.

L'objectif de la deuxième partie de ce travail était d'effectuer une mesure calorimétrique directe de l'énergie produite par le recuit des défauts SW. La récente technique de nanocalorimétrie est la seule qui est suffisamment sensible pour détecter la faible quantité d'énergie qui est dégagée lors d'un recuit.

Dans un premier lieu il était nécessaire de perfectionner une méthode de dépôt du a-Si:H. En effet, en nanocalorimétrie, l'échantillon doit être déposé directement sur les nanocalorimètres. Il était donc impossible d'utiliser un échantillon produit à l'extérieur par NREL. Notre a-Si:H a été produit par PECVD avec un substrat à 75°C. Pour confirmer la présence d'effet Staebler-Wronski dans ce matériau nous avons effectué des mesures de conductivité dans le noir à plusieurs températures, et ce, avant et après une illumination. Ainsi il a été possible de mesurer le changement dans l'énergie d'activation de la conductivité du matériau. Le matériau produit à faible température montre un effet Staebler-Wronski facilement observable tandis qu'à une température de substrat de 100°C ou plus, l'effet SW est grandement réduit ou inexistant.

Une fois que nous avons déterminé les bons paramètres de dépôt nous avons pu réaliser les mesures de nanocalorimétrie. Les nanocalorimètres, fabriqués par Rachid Karmouch, sont des instruments extrêmement sensibles – le bruit d'un point à l'autre dans la capacité calorifique était de l'ordre de 10^{-11} J/K, soit une sensibilité environ un million de fois meilleure que la sensibilité d'un microcalorimètre standard.

Pour optimiser la qualité des résultats il a fallu réchauffer électriquement la référence, pour que l'échantillon et la référence demeurent à la même température durant toute l'illumination, et ainsi assurer que la quantité de gaz adsorbée était approximativement la même sur les deux nanocalorimètres. La dérive de l'amplification du voltage a nécessité qu'on soustrait une ligne de base linéaire. Une fois ces précautions prises, on observe un pic négatif d'énergie dégagée centré à 180°C environ, pour un taux de chauff-

fage de $10\,000^{\circ}\text{K}$ par seconde. L'intégrale sur ce pic, en fonction du temps d'illumination, nous indique un dégagement d'énergie de 3.7×10^{10} eV (6×10^{-9} J) par heure d'illumination. En supposant une énergie de 1 eV par défaut, ceci indique que la densité de défauts créés à saturation est de l'ordre de $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Nous avons donc vu que dans la première partie de ce travail, en spectroscopie photoacoustique, les contaminants et la faible profondeur d'échantillonnage ont limité la qualité de nos résultats. Nos mesures en nanocalorimétrie étaient consistantes avec les résultats expérimentaux. Des mesures supplémentaires, par exemple à basses températures, permettraient d'apprendre encore plus sur l'effet Staebler-Wronski.

Abstract

In this thesis we study the modification of the structure of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) by light-soaking. Hydrogenated amorphous silicon is a prime candidate for the large-scale production of inexpensive solar cells. Unfortunately, this material suffers from the so-called Staebler-Wronski effect (SWE), in which prolonged exposure to light (light-soaking) creates defects in the material that reduce its conductivity. Since its discovery in 1977, many experimental studies of a-Si:H have been done and several theoretical models have tried to explain the SWE, but its real cause remains unknown.

In the first part of the experiments described in this document, we observed the structure modification of a-Si:H by light-soaking by photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy. This non-destructive measurement method allows us to indirectly evaluate the number of Si-H and Si-H₂ bonds present in the material, via the absorption in the infrared spectrum at wave numbers 2000 and 2090 cm⁻¹. The samples of a-Si:H observed by photoacoustics were produced at the National Renewable Energy Laboratories (NREL) in Colorado.

Using a Matlab program the IR absorption peak was deconvolved into two peaks at 1990 and 2060 cm⁻¹. During light-soaking we also observed two peaks at 2050 and 2072 cm⁻¹, whose intensity increased as the sample stayed in the photoacoustic chamber. These peaks correspond to a contaminant, and had to be removed through software to attempt to eliminate their influence.

During a light-soaking lasting several hours we observe a 1 to 5% increase in the height of the Si-H infrared peak (1990 cm⁻¹). The Si-H₂ peak also increased in height during light-soaking but as it is superposed with the contaminants it is difficult to separate them and so we cannot infer an increase in the number of Si-H₂ bonds.

Our photoacoustic measurements were made in step-scan DSP mode, which also records a phase spectra that can be used to evaluate the source of the IR signal (surface or volume). Unfortunately, our samples of a-Si:H were significantly thinner than the smallest sampling depth that our instrument could reach. Thus, it was not possible to separate surface from volume IR absorption.

In the second part of this work, our objective was to use a sensitive calorimeter to directly measure the heat released when annealing the Staebler-Wronski defects. Since the density of defects produced in light-soaking is low, an extremely sensitive measurement is needed. Nanocalorimetry, a new technique based on thin films, is the only method currently available sensitive enough to make these measurements.

First, it was necessary to perfect a deposition method to produce a-Si:H. In nanocalorimetry, the sample must be deposited directly on the calorimeter; it was thus impossible to use a sample produced by NREL. Our a-Si:H was deposited by PECVD, with a substrate temperature of 75°C. To confirm the presence of the Staebler-Wronski effect in the material we measured its photoconductivity and dark conductivity both before and after light-soaking. With this data we measured the change in the activation energy of the material's conductivity. Material produced at low temperatures (less than 100°C) showed a significant SWE. At higher deposition temperatures the SWE was reduced or non-existent.

Once an appropriate deposition method had been determined we could begin nanocalorimetry measurements. The nanocalorimeters used were micro-fabricated by Rachid Karmouch. Their sensitivity is extremely high – point to point noise in typical heat capacity measurements was of the order of 10^{-11} J/K, about a million times better than standard differential scanning calorimeters.

To improve the quality of our results it was necessary to electrically heat the reference – this kept the sample and reference at the same temperature and assured that the amount of adsorbed gases was as close as possible on both nanocalorimeters. Amplification drift required us to subtract a linear baseline. With these precautions in place,

we could observe a peak of released heat centered at approximately 180°C for a 10^4 °K per second heating rate. The integral under this peak as a function of light-soaking time indicated a heat release of 3.7×10^{10} eV (6×10^{-9} J) for each hour of light-soaking. Assuming an energy of 1 eV per defect, this would indicate a saturation density of defects of the order of 1.5×10^{17} cm⁻³.

In conclusion, we have seen that the contaminants and the small sampling depth of our photoacoustic measurements reduced the usefulness of our results. Our nanocalorimetry measurements yielded results consistent with previous experiments. Additional measurements in low-temperature nanocalorimetry, for example, could give us more information on the Staebler-Wronski effect.

Table des matières

REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VIII
TABLE DES MATIÈRES	XI
LISTE DES TABLEAUX	XVI
LISTE DES FIGURES	XVII
LISTE DES SIGLES ET ABBRÉVIATIONS.....	XX
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1. LE SILICIUM AMORPHE HYDROGÉNÉ	3
1.1. Historique.....	3
1.2. Structure	3
1.3. Méthodes de dépôt	4
1.3.1. PECVD ou glow-discharge	5
1.3.2. Filament chaud	6
1.3.3. Autres méthodes.....	7
1.3.4. Méthodes de dépôt utilisées	7
1.4. Processus physiques durant le dépôt	8
1.5. Cellules photovoltaïques	10
1.5.1. La lumière solaire.....	10
1.5.2. Flux de photons	11
1.5.3. Photoconductivité.....	12
1.6. Conclusion	13
CHAPITRE 2. L'EFFET STAEBLER-WRONSKI	14
2.1. Introduction	14
2.2. Résumé des résultats expérimentaux	15
2.2.1. Hydrogène	15

2.2.2. Défauts	15
2.2.3. Effets des défauts	16
2.2.4. Recuit des défauts	16
2.2.5. Environnement des défauts	16
2.2.6. Changements structuraux et propriétés mécaniques	17
2.2.7. Mesures dépendantes du spin.....	18
2.2.8. Diffusion de l'hydrogène	19
2.2.9. Effet SW et opération de cellules photovoltaïques	19
2.3. Résumé des théories sur l'effet SW	20
2.3.1. Brisure de liens faibles Si-Si.....	20
2.3.2. Modèle de Stutzmann, Jackson et Tsai	21
2.3.3. Modèle de collision d'hydrogène	23
2.4. Lumière Pulsée.....	25
2.4.1. Théorie	25
2.4.2. Expériences	26
2.5. Méthodes pour réduire l'effet Staebler-Wronski.....	27
CHAPITRE 3. LA SPECTROSCOPIE PHOTOACOUSTIQUE.....	28
3.1. Introduction	28
3.2. Théorie Rosencwaig-Gersho.....	28
3.2.1. Paramètres importants	29
3.2.2. Production du signal acoustique	30
3.2.3. Cas limites pour système à deux couches	30
3.3. Spectroscopie à transformée de Fourier.....	31
3.3.1. Considérations spécifiques au FTIR	33
3.3.2. FTIR «step-scan»	33
3.3.3. Step-scan à modulation de phase	34
3.3.4. Mesures de référence.....	34
3.3.5. Mesures de phase	35
3.4. L'Absorption infrarouge du a-Si:H	36

3.4.1. Région autour de 2000 cm^{-1}	36
3.4.2. Pics de contaminants	37
3.5. Simulation du signal photoacoustique	40
3.5.1. Intensité lumineuse et chaleur produite	41
3.5.2. Diffusion de la chaleur dans le matériau	42
3.5.3. Matériau thermiquement hétérogène	42
3.5.4. Comparaison avec les méthodes analytiques	43
3.6. Méthode de mesure photoacoustique	45
3.6.1. Analyse des spectres	45
3.6.2. Méthode d'analyse	47
3.6.3. Mesures d'évolution de spectres	48
CHAPITRE 4. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX EN PHOTOACOUSTIQUE ..	51
4.1. Résultats généraux	51
4.1.1. Choix de la vitesse de mesure	51
4.1.2. Référence de noir de carbone	52
4.1.3. Comparaison des spectres HWCVD et PECVD	53
4.2. Déconvolution du spectre PA pour matériau hot-wire	55
4.3. Déconvolution du spectre PA pour matériau glow-discharge	57
4.3.1. Déplacement et élargissement des pics	58
4.4. Évolution du spectre IR sous illumination, matériau hot-wire	60
4.4.1. Hauteurs normalisées	60
4.4.2. Hauteurs relatives	62
4.4.3. Variation de phase	63
4.4.4. Échantillon hot-wire L013-2A	65
4.4.5. Échantillon hot-wire L012-2A	67
4.4.6. Échantillon hot-wire L011-2H	69
4.5. Évolution du spectre IR sous illumination, matériau glow-discharge	71
4.6. Comparaison au calcul analytique	73
4.7. Améliorations possibles des mesures photoacoustiques	74

4.8. Conclusions	76
CHAPITRE 5. MESURES DES ÉNERGIES D'ACTIVATION DE LA	
CONDUCTIVITÉ DU A-SI:H.....	77
5.1. Méthode de mesure	77
5.1.1. Équipement de mesure	77
5.1.2. Dépôt d'électrodes	77
5.1.3. Illumination	79
5.2. Résultats expérimentaux	81
CHAPITRE 6. NANOCALORIMÉTRIE.....	84
6.1. Motivation pour la nanocalorimétrie.....	84
6.2. La Calorimétrie différentielle.....	84
6.3. Nanocalorimétrie.....	86
6.4. Fabrication des nanocalorimètres.....	87
6.4.1. Calibration.....	89
6.5. Montage pour nanocalorimétrie	89
6.6. Acquisition de données	90
6.7. Analyse par méthode «main».....	91
6.8. Analyse de données.....	94
6.8.1. Soustraction de l'artéfact	94
6.8.2. Approximations effectuées dans l'analyse des données	95
6.9. Fabrication de masques	98
6.10. Dépôt du silicium amorphe hydrogéné sur nanocalorimètres.....	100
6.11. Mesures de nanocalorimétrie	102
6.11.1. Mesures directes.....	102
6.11.2. Dérive de voltage	103
6.11.3. Problème d'adsorption.....	104
6.11.4. Soustraction de mesures.....	105
6.11.5. Calcul de l'énergie dégagée.....	109
6.12. Cinétique du recuit	112

6.12.1. Calcul par la position du pic	112
6.12.2. Calcul par intégration graphique	113
6.13. Conclusion	115
CONCLUSIONS	116
RÉFÉRENCES.....	118

Liste des tableaux

Tableau 0.1	Liste et signification des symboles utilisés.....	xx
Tableau 0.2	Liste et signification des sigles utilisés.....	xx
Tableau 3.1	Paramètres importants en photoacoustique, selon Saint-Denis.	29
Tableau 3.2	Profondeur d'échantillonnage dans plastique selon les vitesses utilisées	43
Tableau 3.3	Comparaison des méthodes analytiques, de simulation et des mesures expérimentales de différences de phases sur échantillon de polyéthylène sur polypropylène.	44
Tableau 4.1	Caractéristiques des pics pour le matériau hot-wire L011-2H	56
Tableau 4.2	Caractéristiques des pics pour le matériau hot-wire L012-2A	56
Tableau 4.3	Caractéristiques des pics pour le matériau hot-wire L013-2A	56
Tableau 4.4	Caractéristiques des pics pour le matériau hot-wire L014-2A	56
Tableau 4.5	Caractéristiques des pics pour le matériau glow-discharge L001-2D	58
Tableau 4.6	Caractéristiques des pics pour le matériau glow-discharge L002-2B	58
Tableau 4.7	Profondeur d'échantillonnage dans silicium amorphe hydrogéné selon la fréquence de modulation photoacoustique	75
Tableau 6.1	Données sauvegardées durant une mesure en nanocalorimétrie	91
Tableau 6.2	Paramètres de dépôt du a-Si:H sur nanocalorimètres	100

Liste des figures

Figure 1.1	Schéma de la structure du silicium amorphe (Selon Moller, p.316)	4
Figure 1.2	Représentation des procédés de dépôt dans la technique PECVD (Luft, p.101)	5
Figure 1.3	Modèle des processus physiques se produisant durant le dépôt de a-Si:H par PECVD (Luft, p.162)	8
Figure 1.4	Spectre solaire reçu à la surface de la terre (p.10 de Moller ³)	11
Figure 2.1	Baisse de conductivité du a-Si:H après illumination	14
Figure 2.2	Processus microscopique possible pour la création de liens pendants métastables (Luft ⁸ , p.70)	20
Figure 3.1	Schéma de fonctionnement d'un interféromètre Michelson, selon Bio-Rad	32
Figure 3.2	Évolution de la hauteur des pics de contaminants (2050 et 2072 cm ⁻¹) durant une exposition lumineuse (Échantillon L011-2H).	37
Figure 3.3	Spectre de transmission infrarouge du thiocyanate de potassium (K-S-C≡N), selon l'index Sadtler, spectre 29128K.	38
Figure 3.4	Déconvolution des pics de contaminants (Échantillon L011-2H après 30 heures d'illumination)	39
Figure 3.5	Ligne de base cubique autour du pic à 2000 cm ⁻¹ pour l'échantillon L012 (DSP 400 Hz)	47
Figure 3.6	Montage pour l'automatisation des mesures photoacoustiques sous illumination	49
Figure 4.1	Exemple de spectres de référence de noir de carbone, obtenus par DSP à 400 Hz, incluant les harmoniques supérieures.	52
Figure 4.2	Spectres de référence obtenus par DSP à 400 Hz et harmoniques correspondantes, renormalisés à 1.	52
Figure 4.3	Comparaison des spectres PA en intensité par DSP 400 Hz du matériau glow-discharge (L002) et HWCVD (L012)	53
Figure 4.4	Comparaison des spectres PA en phase par DSP 400 Hz du matériau glow-discharge (L002) et HWCVD (L012)	54
Figure 4.5	Déconvolution du pic à 2000 cm ⁻¹ pour un échantillon hot-wire (L013-2A)	55

Figure 4.6	Déconvolution du pic à 2000 cm^{-1} pour un échantillon glow-discharge (L001-2E)	57
Figure 4.7	Élargissement des pics Si-H pour films HWCVD selon la concentration de H (Selon Mahan et al. ⁵³)	59
Figure 4.8	Position du pic Si-H pour films HWCVD selon la concentration de H (Selon Mahan et al. ⁵³).....	59
Figure 4.9	Échantillon L014-2A, hauteurs normalisées de pics durant illumination.	60
Figure 4.10	Échantillon L014-2A, hauteurs relatives des pics, par rapport à leur hauteur initiale, durant illumination.	62
Figure 4.11	Échantillon L014-2A, phases relatives du pic à 1998 cm^{-1} , par rapport à leur phase initiale et avec comme référence la phase à 2924 cm^{-1} , durant illumination.....	63
Figure 4.12	Échantillon L013-2A, hauteurs relatives des pics, par rapport à leur hauteur initiale, durant illumination.	65
Figure 4.13	Échantillon L013-2A, phases relatives du pic à 1998 cm^{-1} , par rapport à leur phase initiale et avec comme référence la phase à 2924 cm^{-1} , durant illumination.....	66
Figure 4.14	Échantillon L012-2A, hauteurs relatives des pics, par rapport à leur hauteur initiale, durant illumination.	67
Figure 4.15	Échantillon L012-2A, phases relatives du pic à 1998 cm^{-1} , par rapport à leur phase initiale et avec comme référence la phase à 2924 cm^{-1} , durant illumination.....	68
Figure 4.16	Échantillon L011-2H, hauteurs relatives des pics, par rapport à leur hauteur initiale, durant illumination.	69
Figure 4.17	Échantillon L011-2H, phases relatives du pic à 1998 cm^{-1} , par rapport à leur phase initiale et avec comme référence la phase à 2924 cm^{-1} , durant illumination.....	70
Figure 4.18	Échantillon L001-2A, hauteurs relatives des pics, par rapport à leur hauteur initiale, durant illumination.	71
Figure 4.19	Échantillon L001-2A, phases relatives du pic à 1998 cm^{-1} , par rapport à leur phase initiale et avec comme référence la phase à 2924 cm^{-1} , durant illumination.....	72
Figure 5.1	Schéma des électrodes utilisées pour les mesures électriques 4 points ..	79
Figure 5.2	Résistance en fonction de la température avant et après illumination pour échantillon de a-Si:H déposé par PECVD sur substrat de verre à 50°C (030609).....	81

Figure 5.3	Résistance en fonction de la température avant et après illumination pour échantillon de a-Si:H déposé par PECVD sur substrat de verre à 100°C (030512).....	82
Figure 5.4	Résistance en fonction de la température avant et après illumination pour échantillon de a-Si:H déposé par PECVD sur substrat de verre à 150°C (030516).....	83
Figure 6.1	Vue de haut et en coupe des nanocalorimètres, d'après Zhang et al.	87
Figure 6.2	Étapes de fabrication d'un nanocalorimètre, d'après Olson et al.	88
Figure 6.3	Exemple de l'artéfact numérique – mesure de dv pour échantillon 3, référence 2, mesure CA (illumination de 30 minutes).....	92
Figure 6.4	Exemple de soustraction de l'artéfact numérique – échantillon 3, référence 2, mesure CM (illumination de 30 minutes).....	94
Figure 6.5	Masque à ombrage utilisé pour dépôt sur les nanocalorimètres	98
Figure 6.6	Spectre Raman du a-Si:H déposé sur nanocalorimètres	101
Figure 6.7	Mesure calorimétrique typique: échantillon 2, référence 3, illuminé pendant 150 minutes (mesure DC), impulsion de 28 ms.....	102
Figure 6.8	Soustraction d'un balayage après illumination de 150 minutes par un balayage après illumination de 15 minutes (Mesure DC-CW). Échantillon 2, référence 3, impulsion de 28 ms.	106
Figure 6.9	Soustraction d'un balayage après illumination de 90 minutes par un balayage après illumination de 15 minutes (Mesure CT-CW). Échantillon 2, référence 3, impulsion de 28 ms.	107
Figure 6.10	Soustraction d'un balayage après illumination de 15 minutes par un balayage après illumination de 10 minutes (Mesure DA-DB). Échantillon 2, référence 3, impulsion de 28 ms.	108
Figure 6.11	Énergie absorbée pour plusieurs mesures par nanocalorimétrie, échantillon 2, référence 3, selon durée de l'illumination. Ligne de base linéaire.	109
Figure 6.12	Énergie absorbée pour plusieurs soustractions de deux balayages nanocalorimétriques, échantillon 2, référence 3, selon différence dans la durée de l'illumination. Ligne de base linéaire.	110
Figure 6.13	Calcul par intégration graphique de la cinétique de recuit de défauts induits par illumination pour la mesure DC – CW.....	114

Liste des sigles et abréviations

Tableau 0.1 Liste et signification des symboles utilisés

Symbole	Signification
β	Absorbance optique (cm^{-1})
C_p	Capacité calorifique (J/K)
C	Chaleur spécifique (J/g-°C)
$a=(\omega/2\alpha)^{1/2}$	Coefficient de diffusion thermique (cm^{-1})
κ	Conductivité thermique (J/cm-sec-°C)
I	Courant (Ampères)
ρ	Densité (g/cm^3)
$\alpha=\kappa/\pi C$	Diffusivité thermique (cm^2/sec)
ω	Fréquence de modulation (Hz)
$\mu=1/a$	Longueur de diffusion thermique (cm)
Φ	Phase d'un signal photoacoustique (degrés ou radians)
θ	Température complexe (Kelvins)
V	Voltage (Volts)

Tableau 0.2 Liste et signification des sigles utilisés

Sigle	Signification
ADC	<i>Analog to digital converter</i> = convertisseur analogue-numérique
a-Si:H	Silicium amorphe hydrogéné
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> = dépôt en phase vapeur
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> = calorimétrie différentielle à balayage
DSP	<i>Digital Signal Processing</i> = mode de mesure PA utilisant une modulation sinusoïdale superposée à une mesure en marches.
ESEEM	<i>Electron-spin-echo envelope modulation</i>
ESR	<i>Electron Spin Resonance</i> = résonance électronique de spin
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> = Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GDCVD	<i>Glow-Discharge CVD</i> = synonyme de PECVD
HWCVD	<i>Hot-Wire CVD</i> = dépôt en phase vapeur par fil chaud
PA	Photoacoustique
PECVD	<i>Plasma Enhanced CVD</i> = dépôt en phase vapeur stimulée par plasma
SW	Staebler-Wronski
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> = spectroscopie photo électronique par rayons X

Introduction

Le silicium amorphe hydrogéné est un matériau semi-conducteur utilisé couramment dans la fabrication de cellules photovoltaïques. L'avantage principal de l'utilisation du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) plutôt que des substrats de silicium cristallin ou d'autres semi-conducteurs est la facilité avec laquelle il est possible d'en produire de grandes surfaces. En effet, le a-Si:H peut être déposé sous forme de couche mince en phase vapeur sur des substrats variés – métaux, verres et même des plastiques. Il s'agit donc d'un procédé de coût beaucoup moins élevé que la croissance de silicium cristallin. La capacité de produire des dispositifs de grande surface à faible coût est cruciale à la rentabilité des cellules photovoltaïques. Puisque le a-Si:H comporte une bande interdite indirecte son absorption optique est beaucoup plus grande que celle du Si cristallin – ce qui permet l'utilisation d'une couche mince (de l'ordre d'un micron) dans les cellules photovoltaïques.

La structure amorphe du a-Si:H limite la qualité du matériau – contrairement au silicium cristallin où toutes les liaisons Si-Si sont de la même longueur et orientées de la même façon partout, le a-Si:H voit une distribution de longueurs et d'angles ainsi que de nombreux liens pendants. Un lien pendant dans un semi-conducteur agit comme un piège profond qui bloque le niveau de Fermi du matériau au centre de la bande interdite. L'hydrogène dans le a-Si:H comble ces liens pendants, ce qui permet d'effectuer un dopage effectif au phosphore ou au bore – et ainsi fabriquer des dispositifs.

Lorsqu'on expose du silicium amorphe hydrogéné à la lumière pendant une période prolongée on observe une diminution importante (un ordre de grandeur) de la photoconductivité, ainsi qu'une baisse dramatique de la conductivité dans le noir (jusqu'à trois ordres de grandeur). Cette diminution est réversible sous recuit. Ceci se nomme l'effet Staebler-Wronski, du nom des chercheurs qui l'ont découvert en 1977⁹. L'effet SW est bien évidemment néfaste à l'opération de cellules photovoltaïques en a-Si:H, qui doivent être exposées à la lumière pour des périodes de temps étendues.

De nombreuses études ont été effectuées dans le but d'expliquer le processus qui cause l'effet SW. Un consensus s'est établi selon lequel la lumière active la création de liens pendants supplémentaires, qui peuvent être recuits par la suite. Le processus exact est encore nébuleux malgré de nombreuses théories tentant de le modéliser. Plusieurs techniques existent par contre pour minimiser son importance dans les cellules photovoltaïques commerciales.

Dans ce travail, nous cherchons à étudier la modification de la structure du a-Si:H durant l'illumination – il s'agit d'un phénomène concourant mais possiblement indépendant de l'effet Staebler-Wronski. Par spectroscopie infrarouge il est possible de mesurer le nombre de liens Si-H et Si-H₂ présents dans le matériau, et ainsi obtenir une indication quant à sa structure. Dans cette expérience nous avons effectué de la spectroscopie photoacoustique infrarouge à transformée de Fourier. La spectroscopie photoacoustique, contrairement à la spectroscopie à transmission, permet d'obtenir de l'information de phase qui indique dans quelle partie du matériau provient le signal.

Dans la deuxième partie de nos expériences nous avons mesuré la quantité de chaleur dégagée lors du recuit des défauts dans le a-Si:H. Pour ce faire, nous avons utilisé une technique très sensible de calorimétrie de couches minces nommée nanocalorimétrie. Il a été nécessaire de déposer le a-Si:H directement sur les nanocalorimètres – pour s'assurer que le matériau utilisé présentait bien un effet Staebler-Wronski nous avons effectué des mesures de l'énergie d'activation de la conductivité dans le noir, avant et après illumination.

Chapitre 1. Le silicium amorphe hydrogéné

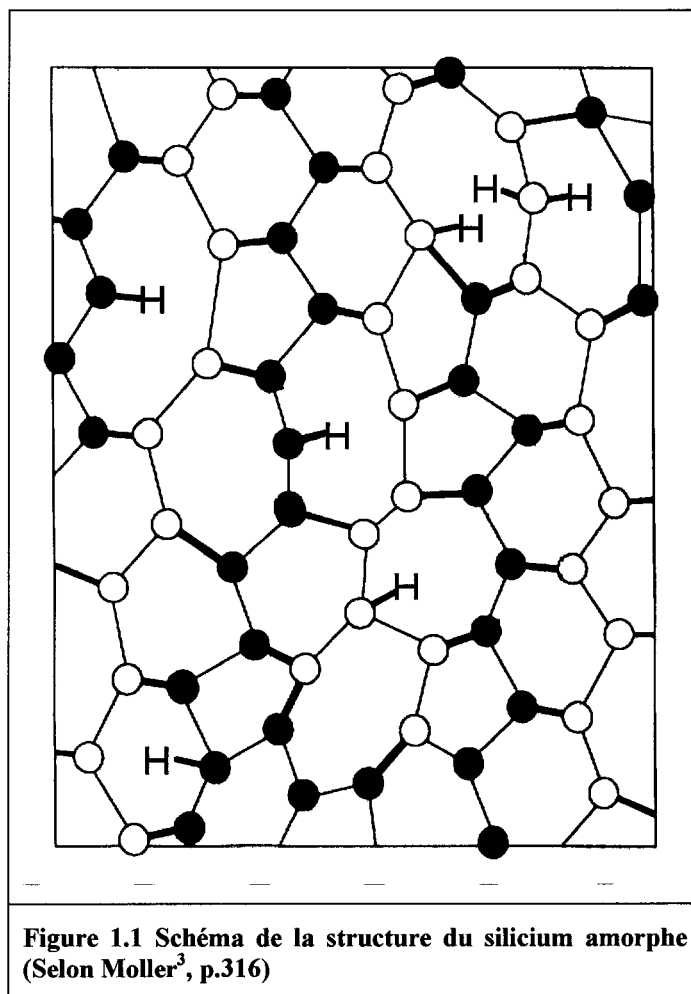
1.1. Historique

Le silicium amorphe hydrogéné a été produit la première fois en 1965 par Sterling et Swann¹ qui ont utilisé une méthode de dépôt en phase vapeur aidée d'une décharge radio fréquentielle. Chittick et al.² ont poursuivi les recherches en effectuant des dépôts à plusieurs températures et en étudiant les propriétés électriques du matériau, comme par exemple la photoconductivité.

Ce n'est qu'en 1975 qu'on a démontré que le silicium amorphe produit par CVD contenait de l'hydrogène; on croyait précédemment que le dépôt était du silicium amorphe pur.

1.2. Structure

Localement, la structure du silicium amorphe est proche de celle du silicium cristallin: chaque atome de Si possède généralement 4 voisins placés aux angles et distances correspondant environ aux liens tétraédriques du Si cristallin. Par contre, le réseau amorphe n'est pas régulier, ce qui force les angles et distances inter-atomiques à obéir à une distribution assez large autour des valeurs centrales. De plus, à plusieurs endroits il n'est pas possible pour un atome de Si de former quatre liens avec d'autres Si, ce qui donne un lien pendant. L'hydrogène présent dans le matériau vient combler ces liens pendant et aide à relaxer la structure amorphe – ce qui améliore les propriétés électroniques du matériau. La Figure 1.1 est une représentation schématique de la structure du a-Si:H. Dans cette figure, les atomes de Si sont représentés par des cercles blancs et noirs (pour différencier leur position en z).



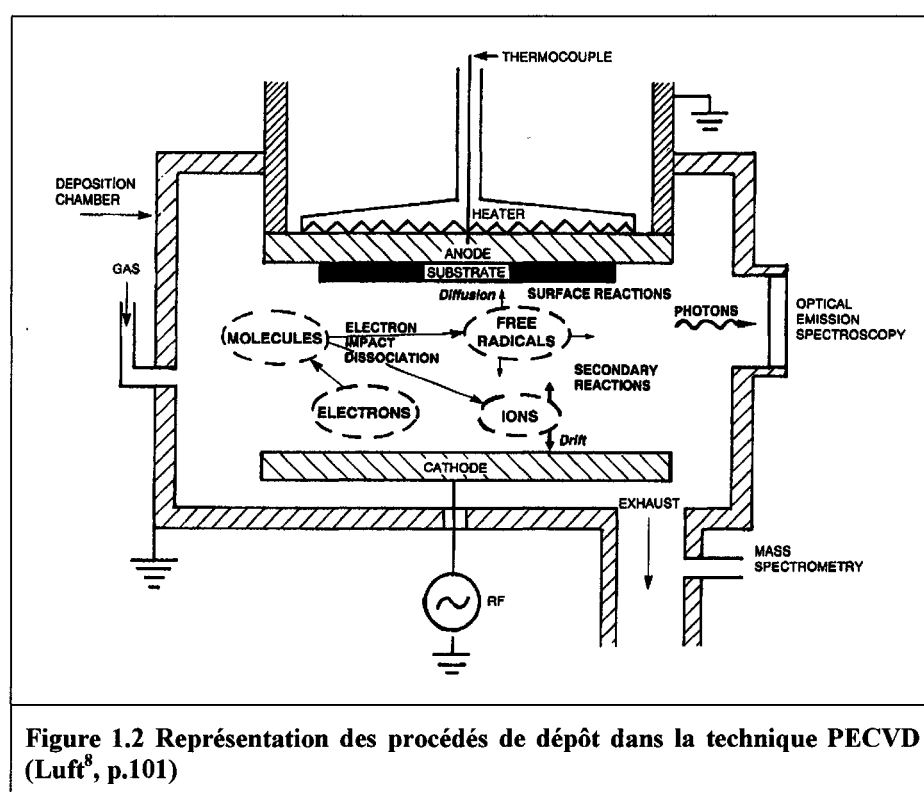
1.3. Méthodes de dépôt

Le silicium amorphe hydrogéné peut être déposé de plusieurs façons différentes: par PECVD (*Plasma-enhanced chemical vapor deposition*); par HWCVD (*Hot-Wire CVD*); par dépôt photochimique; par évaporation; par pulvérisation.

En plus de toutes ces méthodes il est possible de varier grandement les propriétés d'une couche de a-Si:H en modifiant les paramètres de dépôt. La gamme de matériaux différents qui peuvent être déposés est donc extrêmement grande.

1.3.1. PECVD ou glow-discharge

La technique de dépôt la plus utilisée et la plus ancienne est le PECVD. Cette méthode de dépôt fonctionne en phase vapeur activée par un plasma. Le terme «glow-discharge» ou «décharge lumineuse» fait référence à la lueur visible dans le plasma durant le dépôt et est synonyme de PECVD dans ce cas-ci. Un schéma d'une enceinte de dépôt par PECVD est présenté dans la Figure 1.2.



Un champ électrique est nécessaire pour maintenir le plasma; il peut provenir d'un courant continu, radio fréquentiel ou micro-onde. Le substrat est généralement placé sur l'anode et est chauffé à une température pouvant aller de la température de la pièce jusqu'à 400°C ou plus; quoique généralement la température demeure entre 200°C et 300°C.

Du silane (SiH_4) pénètre dans la chambre pendant qu'une pompe permet d'évacuer les produits du plasma et de conserver une pression partielle constante, générale-

ment entre 0.1 et 1 torr. Du disilane (Si_2H_6) peut également remplacer ou être mélangé avec le silane. De plus, on peut diluer le silane avec de l'hydrogène ou avec un gaz inerte tel l'argon.

De nombreux facteurs vont modifier la qualité du matériau déposé. Par exemple, une forte dilution avec de l'hydrogène permet d'obtenir une couche microcristalline. Les impuretés tel l'oxygène ou le carbone sont susceptibles de détériorer les propriétés électriques.

La température du substrat durant le dépôt est un paramètre très important. En augmentant la température on diminue la concentration d'hydrogène, la bande interdite diminue, la conductivité augmente, et on produit plus de phase cristalline dans le matériau.

Pour augmenter le taux de dépôt on peut augmenter la pression partielle de silane ou accroître la puissance de la décharge RF ou micro-onde. Par contre, la qualité du matériau a tendance à diminuer dans ces cas. Il peut également y avoir formation de poudre (Si solide se formant dans la phase gazeuse).

La géométrie du réacteur joue également un rôle. On peut placer le substrat sur l'anode ou la cathode; on peut avoir une configuration en triode ou diode. On peut également placer une grille qui a pour but de réduire le bombardement ionique à la surface.

1.3.2. Filament chaud

Utilisée la première fois par Wiesmann et al. en 1979⁴, cette méthode remplace le champ électrique utilisé pour décomposer le silane par un filament chauffé à très haute température. Les molécules de silane qui heurte le filament porté à une température de 1300°C à 1600°C sont décomposées de façon pyrolytique. En anglais on nomme cette méthode «Hot-wire CVD» ou HWCVD.

L'avantage principal de la méthode à filament chaud est un taux de dépôt plus rapide sans une réduction sensible de la qualité du matériau. Cette méthode est la seule à produire un matériau de qualité avec une concentration d'hydrogène assez faible (1 à 3% atomique); ceci aide grandement à réduire l'effet Staebler-Wronski dans le matériau^{5,6}.

1.3.3. Autres méthodes

Il existe des méthodes physiques utilisant l'évaporation ou la pulvérisation⁷ pour augmenter le taux de dépôt du a-Si ou du a-Si:H. La qualité du matériau déposé par ces techniques est toutefois généralement inférieure aux techniques PECVD ou HWCVD. D'autres méthodes de dépôt plus rarement utilisées sont par dépôt en phase vapeur photochimique ou en effectuant une hydrogénation après le dépôt. Aucun des échantillons étudiés ici n'ont été produits par une de ces méthodes.

1.3.4. Méthodes de dépôt utilisées

Les mesures photoacoustiques ont été effectuées sur des échantillons produits par hot-wire et par PECVD aux laboratoires NREL. Nous nous sommes concentrés sur matériau hot-wire, car il s'agit d'un matériau plus récent et qui a été moins souvent étudié par spectroscopie infrarouge. Le matériau hot-wire est également intéressant du point de vue que l'effet SW est plus faible dans celui-ci – une comparaison entre le hot-wire et PECVD pourrait donc donner de l'information intéressante à ce sujet.

Dans le cas des mesures de nanocalorimétrie, nous avons effectué un dépôt par PECVD. Nous avons choisi cette méthode de dépôt car il s'agit de la méthode la plus couramment utilisée, pour laquelle un de nombreux résultats expérimentaux étudiant l'effet SW ont été obtenus. Il a ainsi été possible de comparer les résultats avec la littérature précédente plus aisément pour les mettre dans un contexte.

1.4. Processus physiques durant le dépôt

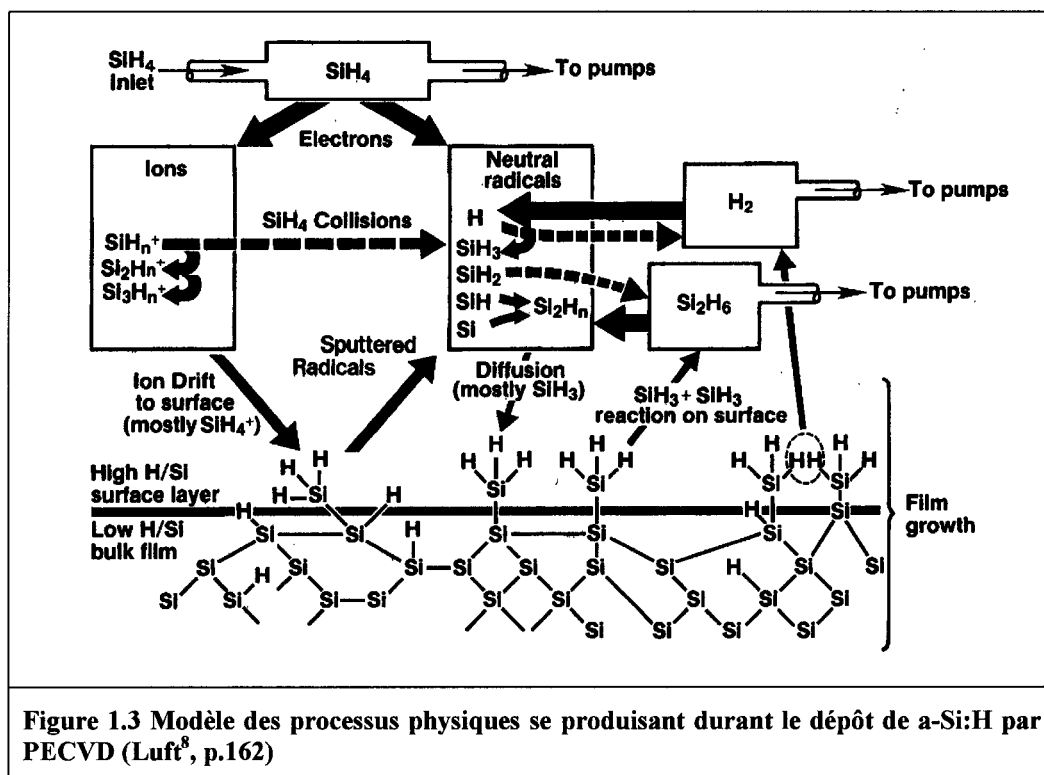


Figure 1.3 Modèle des processus physiques se produisant durant le dépôt de a-Si:H par PECVD (Luft⁸, p.162)

La Figure 1.3 ci-dessus, est une représentation des principaux processus physiques se produisant dans le gaz et à la surface du substrat lors d'un dépôt de a-Si:H par PECVD. La formation de la couche passe par les quatre étapes suivantes:

1: Décomposition du silane. Les électrons dans le plasma vont heurter les molécules de silane et les décomposent en plusieurs espèces tel le SiH , SiH_2 , SiH_3 , et les ions chargés négativement correspondants. On peut également utiliser du disilane (Si_2H_6) comme gaz précurseur ou un mélange de silane et disilane.

2: Transport vers la surface. La dérive des ions du plasma assure qu'ils entreront en contact avec le substrat. Le bombardement de la surface par des ions ou par le diluant a aussi un effet important sur la structure du matériau et sur le taux de dépôt. En effet, la surface se fait graver à un certain taux pendant la croissance. La qualité des couches est généralement supérieure lorsque le taux de gravure durant le dépôt est plus grand. Ceci donne bien entendu un taux de dépôt net plus faible.

3: Adsorption à la surface. Les différentes espèces dans le plasma ont des probabilités de collage différentes. Certaines recherches montrent que les radicaux ayant une grande probabilité de collage donnent un film de faible qualité. Le SiH_3 est préférable car sa probabilité de collage est faible et son coefficient de diffusion à la surface est grand.

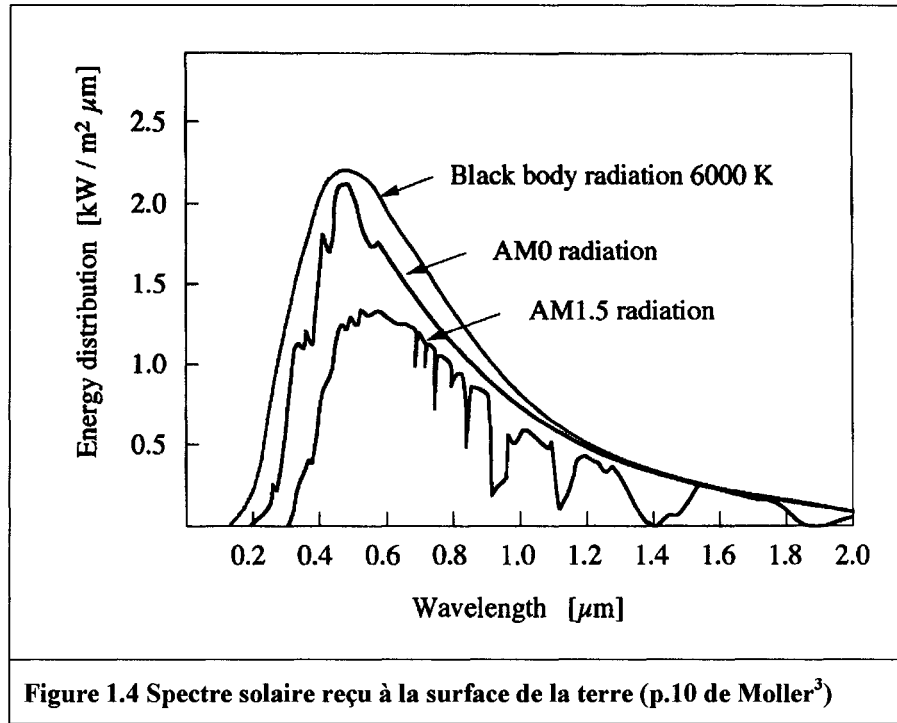
4: Réactions et construction du film. Les radicaux à la surface vont participer à plusieurs réactions qui généralement permettent d'évacuer l'excès d'hydrogène. En effet, une bonne proportion des radicaux à la surface est du SiH_3 mais on obtient une concentration atomique d'hydrogène de moins de 20%. L'hydrogène excédentaire s'échappe sous forme de H_2 ou de SiH_4 .

1.5. Cellules photovoltaïques

L'énergie solaire offre de nombreux avantages vis-à-vis les autres sources d'énergies présentement utilisées. Il s'agit d'une énergie renouvelable et essentiellement non-polluante (contrairement au pétrole); elle ne produit pas de déchets toxiques ou radioactifs durant son utilisation (contrairement à l'énergie nucléaire); elle peut être opérée à des échelles petites ou domestiques (contrairement à l'énergie hydroélectrique ou géothermique). Une cellule photovoltaïque est un dispositif à état solide qui permet de convertir directement la lumière en électricité.

1.5.1. La lumière solaire

La lumière du soleil mesurée dans l'espace au niveau de la terre correspond approximativement au rayonnement d'un corps noir à 6000°K. En prenant compte de l'absorption de diverses longueurs d'onde par l'atmosphère on obtient le spectre en Figure 1.4. La notation AM 1.5 signifie «Air Mass 1.5» qui indique que la lumière traverse l'équivalent de 1.5 atmosphères. Ceci correspond à un angle solaire d'environ 50° et est le standard d'illumination généralement utilisé pour tester l'efficacité de cellules photovoltaïques sans concentrateur.



1.5.2. Flux de photons

La lumière qui pénètre dans le matériau est absorbé avec un coefficient $\alpha(\nu)$ où ν est la fréquence du photon d'énergie $h\nu$. Le flux de photons S dans le matériau en fonction de la profondeur x et de la fréquence de la lumière ν est donc³:

$$S(x, \nu) = S_0(\nu) e^{-\alpha x} \text{ avec } \alpha(\nu) = \frac{4\pi\kappa\nu}{c}$$

où κ est le coefficient d'extinction et c est la vitesse de la lumière dans le vide. Le matériau a une efficacité quantique $\beta(\nu)$ qui donne la fraction de photons absorbés résultants en une paire électron-photons. Le taux de génération de paires G est donc:

$$G(x, \nu) = \beta(\nu)\alpha(\nu)S_0(\nu)(1-R)e^{-\alpha(\nu)x}$$

où R est la réflectivité de la surface. Pour les indices de réfractions élevés des matériaux semi-conducteurs la réflectivité peut être assez élevée – il est utile dans ces cas d'ajouter une couche anti-réfléchissante à la surface.

L'absorptivité du matériau en fonction de la longueur d'onde peut être estimée par des calculs théoriques mais généralement elle est mesurée expérimentalement et une fonction paramétrique approximative est utilisée.

1.5.3. Photoconductivité

Les photons absorbés par le semi-conducteur vont créer des paires électrons-trous qui contribueront à la conductivité. L'équation de base donnant les flux d'électrons et de trous sont:

$$\begin{aligned}\vec{J}_p &= e(p\mu_p\vec{E} - D_p\nabla p) \\ \vec{J}_n &= e(n\mu_n\vec{E} - D_n\nabla n)\end{aligned}$$

où J est le flux des électrons (J_n) ou trous (J_p); n et p sont les concentrations des électrons et trous; μ_n et μ_p sont leur mobilité; E est le champ électrique; D_n et D_p sont les coefficients de diffusion reliés à la mobilité par ($D=(kT/e)\mu$). La continuité des concentrations d'électrons et trous donne:

$$\begin{aligned}\frac{\partial p}{\partial t} &= -\frac{1}{e}\nabla \cdot \vec{J}_p + G_p + \frac{\partial p}{\tau_p} \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= -\frac{1}{e}\nabla \cdot \vec{J}_n + G_n + \frac{\partial n}{\tau_n}\end{aligned}$$

où les taux de génération d'électrons et de trous sont G_n et G_p ; τ_n et τ_p sont les durées de vies des porteurs. $G_n = G_p$ car les paires sont créées au même taux. En supposant que le champ électrique est négligeable et que le taux de génération de paires est constant, on peut calculer les quasi-niveaux de Fermi E_{Fn} et E_{Fp} pour les électrons et trous respectivement:

$$\begin{aligned}E_{Fp} &= E_F + KT \ln \left(\frac{G\tau}{p_0} + 1 \right) \\ E_{Fn} &= E_F - KT \ln \left(\frac{G\tau}{n_0} + 1 \right)\end{aligned}$$

La conductivité σ est donnée par:

$$\sigma = e(p\mu_p + n\mu_n)$$

et à partir des équations précédentes on peut obtenir les expressions pour la conductivité dans le noir σ_0 et la photoconductivité σ_{ph} .

$$\sigma_0 = e(p_0\mu_p + n_0\mu_n)$$

$$\sigma_{ph} = e(\mu_p + \mu_n)G\tau$$

où G = taux de générations de paires et τ = temps de vie des électrons et trous.

Ainsi, la mobilité et le temps de vie des porteurs de charge jouent un rôle crucial dans la conductivité du matériau. Les défauts dans le a-Si:H, par exemple les liens pendants, vont réduire le produit $\mu\tau$, ce qui donnera des caractéristiques électriques moins avantageuses pour la fabrication de cellules photovoltaïques. Le matériau idéal serait donc un réseau aléatoire continu de silicium et d'hydrogène qui ne comporte aucun défaut. En pratique, par contre, il est impossible d'atteindre cet idéal.

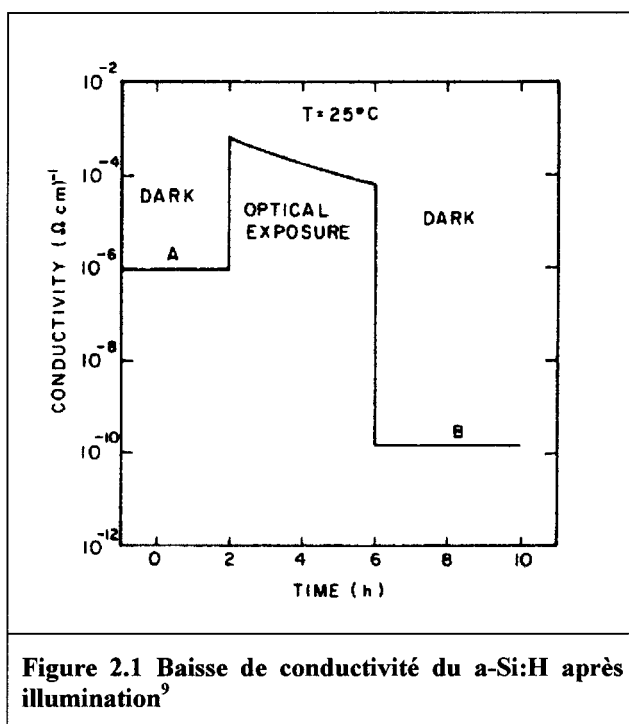
1.6. Conclusion

Le silicium amorphe hydrogéné est un matériau semi-conducteur déposé sous forme de couche mince par PECVD ou HWCVD. La possibilité d'effectuer le dépôt du a-Si:H sur de grandes surfaces à faible coût rend ce matériau approprié à la manufacture de cellules photovoltaïques. Toutefois, sa structure amorphe lui donne des propriétés électriques peu avantageuses aux cellules photovoltaïques en silicium cristallin.

Chapitre 2. L'Effet Staebler-Wronski

2.1. Introduction

Découvert en 1977 par D.L. Staebler et C.R. Wronski⁹, l'effet maintenant connu sous le nom de «Effet Staebler-Wronski» est une dégradation réversible de la conductivité du a-Si:H lorsqu'il est exposé à de la lumière pendant plusieurs heures. Cette baisse de conductivité peut être de plusieurs ordres de grandeur, ce qui peut réduire l'efficacité des cellules photovoltaïques fabriquées en a-Si:H de façon significative. La Figure 2.1, ci-dessous, montre l'effet tel que mesuré par Staebler et Wronski.



De façon plus générale on parle de la création de défauts métastables dans le silicium amorphe. Il est maintenant généralement accepté que ce soient ces défauts qui causent l'effet Staebler-Wronski.

2.2. Résumé des résultats expérimentaux

Depuis 1977, de nombreux chercheurs ont exploré l'effet Staebler-Wronski. Un article de revue d'Hellmut Fritzsche de 2001 résume les découvertes importantes¹⁰. Les informations reproduites ici proviennent de cet article sauf sous avis contraire.

2.2.1. Hydrogène

- La quantité d'hydrogène dans le matériau a-Si:H est intimement liée à sa qualité, du point de vue de l'effet Staebler-Wronski et du côté de la photoconductivité initiale¹¹. L'hydrogénation permet de combler les liens pendants du silicium amorphe et de réduire la densité de défauts autour de 10^{15} cm^{-3} .
- La concentration de H de généralement 10% atomique se distribue ainsi: 4% en liens SiH; 1% en amas de 6 à 8 SiH; le reste, possiblement aux surfaces internes de bilacunes ou trilacunes.
- Norberg¹² a observé une proportion non-négligeable (2 à 40%) d'hydrogène non-lié et il semble qu'une augmentation d'hydrogène non-lié améliore le matériau vis-à-vis l'effet SW.

2.2.2. Défauts

- L'exposition prolongée à de la lumière d'énergie comparable à la bande interdite produit une densité de défauts N de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} à saturation.
- Il faut environ 10^7 photons pour produire un lien pendant.
- Une saturation de N de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} peut être obtenue par bombardement d'électrons dans le keV et par exposition à des impulsions courtes de lumière¹³.
- La dégradation est plus rapide lorsque le matériau est dopé à 100 ppm (3 fois pour type-n, 10 fois pour type-p). Skumanich¹⁴, Jang¹⁵ et Grasso¹⁶ ont étudié l'effet SW spécifiquement dans les matériaux dopés.
- On observe l'effet SW même à des températures basses (4°K) avec un taux qui est minimal à 80°K¹⁷.

- Les impuretés de O, N ou C ne sont pas la cause principale de l'effet SW, car même des matériaux extrêmement purs subissent la dégradation.¹⁸

2.2.3. Effets des défauts

- Les liens pendants déplacent le niveau Fermi et causent une réduction de la conductivité dans le noir.
- La durée de vie des porteurs de charge τ_n diminue avec une augmentation de N.
- Le comportement de τ_n et de σ lors de recuits indique que les défauts sont de différents types avec des propriétés différentes. Par exemple, Heck et Branz¹⁹ ont démontré la présence de deux défauts distincts, recuits soit au-dessus ou sous une température de 110°C.
- Une bonne qualité du matériau en termes de N et $\mu_n\tau_n$ (c'est-à-dire une faible concentration de liens pendants à saturation et une bonne mobilité et durée de vie des porteurs) ne se traduit pas généralement en une bonne efficacité de la cellule photovoltaïque (en pourcentage d'énergie solaire convertie en électricité). D'autres facteurs entrent en jeu et n'ont pas été identifiés.

2.2.4. Recuit des défauts

- Le recuit commence à 78°K pour un matériau exposé à basse température.
- L'énergie d'activation E_a des recuits varie selon T d'exposition – et montre une grande gamme de valeurs possibles.
- Le phénomène n'est pas entièrement réversible, puisque après plusieurs cycles exposition-recuit, σ se stabilise vers une valeur intermédiaire²⁰.

2.2.5. Environnement des défauts

- Des mesures par ESEEM (*electron-spin-echo envelope modulation*)^{21,22} permettent d'observer l'environnement des défauts. Aucun hydrogène ou deutérium n'est présent à moins de 0.4 nm des liens pendants; de plus, la densité d'hydrogène près des liens pendants semble être plus faible que la moyenne dans le matériau –

ce qui contredit plusieurs théories, dont notamment la théorie SJT (voir section 2.3.)

- Ces études pourraient avoir manqué des paires très rapprochées (moins de 0.2 nm).

2.2.6. Changements structuraux et propriétés mécaniques

- Des mesures par XPS^{23,24} indiquèrent un décalage simultané des pics Si2s et Si2p de 0.1 eV proche de la saturation de l'effet SW. Le décalage s'effectuant sur tout le pic suggère une modification de structure affectant tout le réseau. Un recuit de 7 heures à 110°C inverse le changement avec une énergie d'activation de 0.6 eV. Les mesures de XPS n'observent qu'une couche de 0.6 nm d'épaisseur ce qui ne permet pas de déterminer si l'effet se produit plus en profondeur. Ce changement dépend de la présence de H puisqu'on n'observe aucun effet en c-Si et a-Si pur.
- Des mesures de la friction interne²⁵ ont montré que bien que du a-Si:H produit par HW ait une friction interne 10^{-3} fois plus petite que la plupart des films amorphes de d'autres matériaux, sous exposition à la lumière, les matériaux HW et PECVD atteignaient tous les deux la même valeur. La valeur de friction interne n'était pas reliée à la concentration des liens pendants, car elle n'atteignait pas la valeur causée par la lumière même lorsque tout l'hydrogène était enlevé par chauffage.
- Un changement de volume $\Delta V/V$ allant jusqu'à 2×10^{-4} a été observé par déflection lumineuse²⁵ mais à cause de sa grande valeur (de l'ordre de $3 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ par défaut, soit plusieurs fois plus grand qu'un atome de Si dans la matrice) on croit qu'il n'est pas associé aux liens pendants, mais plutôt à un changement structurel isotrope. De plus, $\Delta V/V$ est plus grand pour des matériaux de haute qualité (N_0 petit). Une très grande valeur de $\Delta V/V$ de 10^{-4} a été atteinte pour une illumination plus intense ($1\text{-}10 \text{ W/cm}^2$); $\Delta V/V$ continuait à augmenter même après la saturation de la concentration des liens pendants.

- Zhao et al.²⁶ et Kong et al.²⁷ utilisèrent une méthode différentielle sensible pour observer un changement de la bande d'absorption IR à 2000 cm^{-1} correspondant à la vibration d'étirement du Si-H. Le taux de changement de l'absorption $\Delta\alpha/\alpha$ qui comportait les mêmes paramètres de temps (β et τ) que l'augmentation de défauts $\Delta N/N$. Fritzsche spécule que le changement est possiblement dû au changement de $\Delta V/V$ plutôt que de la force ou le nombre de liens SiH; en effet, l'augmentation de $\Delta V/V$ est en $t^{0.4}$ ce qui est similaire à l'augmentation $\Delta\alpha/\alpha$.
- La friction interne d'un matériau donne une indication sur sa structure – par exemple, la friction interne du silicium cristallin est beaucoup plus faible que celle du a-Si:H, à cause du désordre présent dans le matériau amorphe. Liu et al.²⁸ mesurèrent la friction interne dans les couches de a-Si:H par une technique sensible par oscillateur à deux palettes. Du a-Si:H de haute qualité (produit par HWCVD avec 1-2% at. d'hydrogène) possède une friction interne Q^{-1} 1000 fois inférieure aux films amorphes d'autres matériaux. Ils observèrent un changement métastable de la friction interne de couches produites par PECVD et HWCVD après illumination. La valeur de Q^{-1} pouvait être recuite avec une énergie d'activation de 0.8 eV. Cette valeur n'est pas associée aux liens pendants – on peut créer une densité de liens pendants de 10^{19} cm^{-3} en chauffant suffisamment pour évacuer tout l'hydrogène, et la valeur de Q^{-1} est plus faible que lorsqu'il y avait moins de liens pendants.

2.2.7. Mesures dépendantes du spin

La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (ou ESR pour «*Electron Spin Resonance*» en anglais) est une technique souvent utilisée pour mesurer la concentration de liens pendants dans un échantillon de a-Si:H²⁹. Plusieurs transitions peuvent être observées dans le a-Si:H, comme par exemple la transition entre un électron et un lien pendant neutre à $g=2.0050$ ou le déplacement d'un trou dans la queue de la bande de valence à $g=2.009$. L'interprétation des résultats est assez complexe mais a toutefois permis d'accroître la compréhension de la structure du matériau.

2.2.8. Diffusion de l'hydrogène

Santos et al.³⁰ observèrent une augmentation du coefficient de diffusion de l'hydrogène sous illumination. D'autres études sur la diffusion ont été effectuées par Jackson et al.³¹, ainsi que Branz et al.³², qui observèrent une augmentation de la diffusion du deutérium sous exposition à la lumière. Les auteurs supposent qu'une augmentation du taux de brisure des liens Si-D est la cause de l'augmentation de la diffusion, et discutent de l'implication de ces résultats pour l'effet SW.

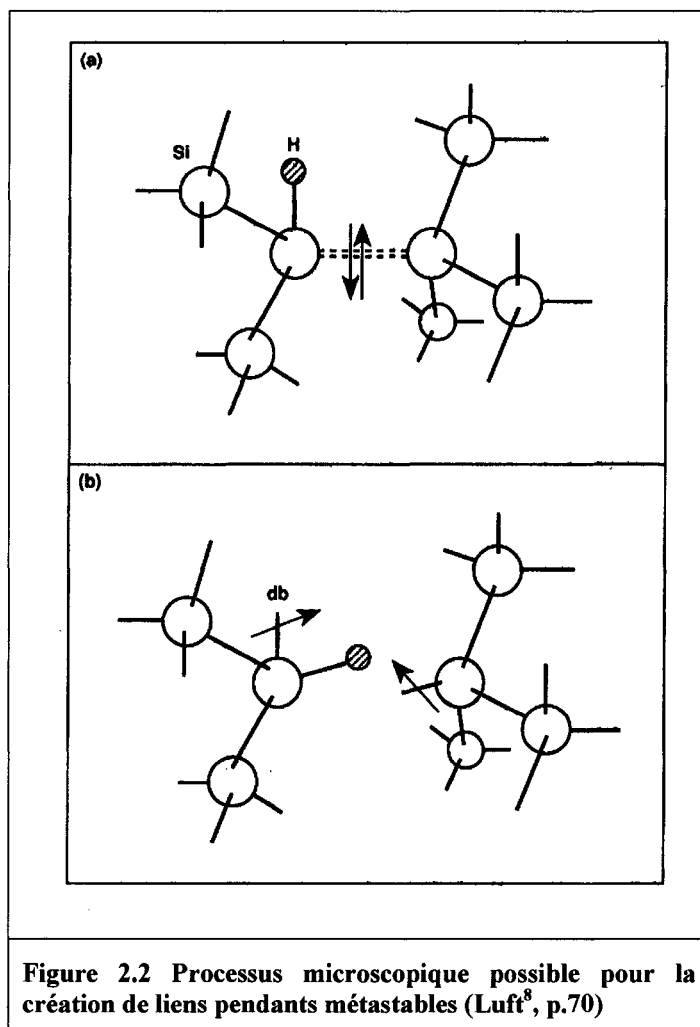
2.2.9. Effet SW et opération de cellules photovoltaïques

L'effet de la baisse de photoconductivité sur la performance des cellules photovoltaïques en a-Si:H est hors du cadre de ce mémoire mais les articles de Wronski³³, Carlson³⁴, Moustakas³⁵, ainsi que les livres de Moeller³ et Luft⁸, pourront être utiles au lecteur.

2.3. Résumé des théories sur l'effet SW

2.3.1. Brisure de liens faibles Si-Si

Il n'est pas clair qui exprima en premier l'idée que l'effet SW est causé par la brisure de liens faibles Si-Si, mais il semble que les discussions des liens faibles ont commencé peu avant 1979^{35,36}. Le modèle SJT (voir ci-dessous) fut probablement le premier à consolider cette idée. La Figure 2.2 montre de façon schématique un des processus possibles dans le modèle SJT.



Mosley et al.³⁷: Dans leur modèle, après la brisure du lien Si-Si, un H diffuse vers le lien pendant et se combine en créant un lien Si-H-Si et un lien pendant.

2.3.2. Modèle de Stutzmann, Jackson et Tsai

2.3.2.1. Description du modèle

Une des premières études systématiques de l'effet SW a été effectuée en 1985 par Stutzmann, Jackson et Tsai³⁸. À partir des données expérimentales disponibles, SJT déterminèrent que «l'effet SW dans le a-Si:H pur non-dopé est causé par la création auto-limitante de défauts de style 'liens pendants' provenant de la cassure de liens intrinsèques au réseau amorphe». Les points les plus importants de leur modèle sont:

- Les impuretés n'ont pas de rôle significatif dans l'effet SW puisqu'une variation de 2 à 3 ordres de grandeur de la concentration d'impuretés n'affecte pas l'effet SW. Précédemment, des théories ont été proposées liant l'effet SW aux impuretés du matériau³⁹. Plus tard, on observa l'effet SW même dans un matériau ultrapur¹⁸; ce qui indique que les impuretés ne sont pas la cause principale de l'effet, bien qu'ils y contribuent.
- L'effet SW est auto-limitant car puisque les défauts sont causés par la recombinaison non-radiative des paires électrons-trous, la présence de grandes quantités de défauts agira comme piège pour ces porteurs et ne permettra plus à la recombinaison de se produire avec une énergie suffisante.
- Le défaut métastable le plus important est le lien pendant puisque c'est celui-ci qui cause la plus grande partie de la dégradation des propriétés macroscopiques du a-Si:H. Toutefois la présence d'autres types de défauts en densités moindres n'est pas exclue.
- Il semble que de nouveaux liens pendants sont créés par le bris de liens Si-Si. Les expériences ESR montre sans équivoque une augmentation de N^0 , la densité de liens pendants neutres. Le modèle U-Négatif dans lequel deux liens pendants chargés + et - deviennent neutres ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux.

- Le bris de lien Si-H semble improbable car ceci requiert 3.5 eV d'énergie. La formation de H₂ permettrait de réduire l'énergie nécessaire mais ne pourrait pas expliquer l'effet SW puisqu'il s'agit d'un processus irréversible.
- Le recuit des défauts indique un processus mono-moléculaire et exponentiel avec énergie d'activation allant de 0.9 à 1.3 eV.
- L'efficacité de créations de défauts est indépendante de l'énergie du photon de 1.2 à 2.1 eV, indiquant que la création des défauts se produit après la thermalisation des porteurs de charges jusque dans les états profonds de queue.

2.3.2.2. Cinétique de création de défauts dans le modèle SJT

- La validité du modèle est restreinte aux températures > 200 °K, dans quel cas on atteint l'équilibre thermique entre les états de queue et les états étendus.
- Le modèle suppose que les défauts SW sont créés par des recombinaisons directes non-radiatives queue-à-queue.

Avec l'approximation d'une illumination relativement peu intense (donc un processus purement monomoléculaire), SJT obtiennent cette équation pour le taux de créations des défauts:

$$\frac{dN_r}{dt_{ill}} = c_{sw} \left(\frac{A_t}{A_n A_p} \right) \left(\frac{G}{N_r} \right)^2$$

où: c_{sw} est l'efficacité de création de défauts SW pour cette transition; A_n , A_p , sont les probabilités de transitions des électrons et trous vers le centre de la bande interdite respectivement; A_t est la probabilité de transition queue à queue (voir figure 4 de Stutzman et al.³⁸); N_r est le nombre de centres de recombinaison (défauts SW); G est la constante de génération de trous et électrons en excès.

Cette équation montre que le taux de création baisse selon le carré du nombre de défauts déjà présent – le processus est donc auto-limitant. Pour des longues durées d'illumination, l'intégrale de l'équation ci-dessus donne

$$N_r(t_{ill}) = \left[3c_{sw} \left(\frac{A_t}{A_n A_p} \right) \right]^{1/3} G^{2/3} t_{ill}^{1/3}$$

La création de défauts est donc sous-linéaire versus l'intensité lumineuse (dans G) et le temps d'illumination.

La photoconductivité en fonction du temps peut être calculée à partir de N_r ; dans le cas d'une illumination faible, on obtient:

$$\sigma_{ph} = B(G/N_r)$$

avec

$$B = e(\mu_{n,0}\beta_n/A_n + \mu_{p,0}\beta_p/A_p)$$

où les μ sont les mobilités des porteurs. Pour une illumination longue:

$$[\sigma_{ph}(0)]^{-1}[\sigma_{ph}(t_{ill})]^{-1} - [\sigma_{ph}(0)]^{-1} = c_{sw}t_{ill}A_t/[A_nA_pB^2N_r(0)]$$

2.3.2.3. Problèmes avec le modèle SJT

Le modèle SJT suppose qu'un lien Si-Si (probablement un lien faible) est brisé, ce qui doit résulter en 2 liens pendants en proche proximité, et qui devraient donc se recombiner assez rapidement. Le défaut créé est toutefois métastable; alors il semble probable qu'il y a diffusion d'un des liens pendants ou un autre processus permettant une séparation des deux liens.

2.3.3. Modèle de collision d'hydrogène

Ce modèle a été développé par H.M. Branz⁴⁰ en 1997. Selon ce modèle, quand des atomes d'hydrogène deviennent mobiles par la collision de porteurs de charges, ils forment des complexes métastables et immobiles de deux liens Si-H. Un défaut dans le a-Si:H demeure à l'endroit où l'hydrogène a été excité.

Premièrement, Branz détermine la cinétique des H mobiles (N_m) et des liens pendants (N_{db}) avec le taux d'excitation des H ($R_m = k_H N_H G$), les pertes de H par combinaison avec lien pendant ($R_{db} = k_{db} N_m N_{db}$), et par collision avec autres H mobiles ($R_m = k_c N_m^2$). Les équations couplées résultantes sont:

$$\frac{dN_m}{dt} = k_H N_H G - k_{db} N_m N_{db} - 2k_c N_m^2$$

$$\frac{dN_{db}}{dt} = k_H N_H G - k_{db} N_m N_{db}$$

Branz suppose que l'excitation est faible et donc $R_m \ll R_{db}$, ce qui permet de simplifier l'équation:

$$\left(\frac{dN_{db}}{dt} \right)_c = R_c = C_{SW} G^2 / N_{db}^2,$$

$$\text{avec } C_{SW} = \frac{2k_c k_H^2 N_H^2}{k_{db}^2} \approx \frac{2k_H^2 N_H^2}{k_{db}}$$

Dans le cas asymptotique de longue illumination, où $N_{db}(t) \gg N_{db}(0)$, on obtient:

$$N_{db}(t) = (3C_{SW})^{1/3} G^{2/3} t^{1/3}$$

Ce modèle permet donc de prédire la dépendance $N_{db}(t) \propto t^{1/3}$ qui a été observée de nombreuses fois à 300 K³⁸ et à 4.2 K¹⁷; tandis que le modèle de Stutzmann, Jackson et Tsai³⁸ ne permet pas de déduire cette relation aux basses températures.

Les liens pendants se font recuire par la lumière au taux de:

$$\left(\frac{dN_{db}}{dt} \right)_a = -2k_{HH} N_{db} G$$

Ce qui donne une saturation de la densité de liens pendants (recuit thermique négligé) de:

$$N_{sat} = (C_{SW} / 2k_{HH})^{1/3} G^{1/3}$$

Le modèle de collision d'hydrogène permet donc d'effectuer des prédictions quantitatives sur l'effet SW. L'intérêt principal de ce modèle est que contrairement au modèle SJT, il implique un éloignement entre les atomes d'hydrogène et les liens pendants. Ceci correspond bien aux mesures par ESEEM qui indique l'absence d'atomes d'hydrogène à moins de 0.4 nm des liens pendants.

2.4. Lumière Pulsée

2.4.1. Théorie

La création de défauts métastables est normalement faite par illumination continue de lumière blanche. Stutzmann, Rossi et Brandt¹³ ont toutefois observé une production plus rapide et une saturation à une concentration de défauts plus grande lors d'illumination pulsée. À partir de ces résultats, les auteurs divisent la génération de défauts métastables en trois régimes distincts:

1. Durant les premières femtosecondes et picosecondes les porteurs de charge sont excités thermiquement vers les états de queue et se recombinent par processus Auger. Peu de défauts sont générés durant ce régime à cause de la faible durée.

2. Dans le temps, de l'ordre des nanosecondes et microsecondes tous les porteurs de charges excités par la lumière auront relaxé vers les queues des bandes et pourront relaxer par recombinaison moléculaire. Les auteurs montrent que:

$$N(t_{ill}) \propto \frac{c_{sw}}{a} \langle I \rangle t_{ill}$$

Ceci indique que dans un cas purement bimoléculaire la densité de défauts augmente linéairement avec le temps et l'intensité moyenne de l'exposition.

3. Le troisième régime est celui qui correspond à la constante de temps typique τ de recombinaison des défauts profonds. À 300 K, τ est déterminé par la capture d'électrons dans les liens pendants neutres. Une valeur typique pour une densité de défauts de $N = 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ est de l'ordre de la microseconde. Ainsi, pour des temps longs, la densité de défauts se comporte comme ceci:

$$N(t_{ill}) \propto \left(\frac{c_{sw}}{b\nu_{rep}} \right)^{1/2} \langle I \rangle t_{ill}^{1/2}$$

Indiquant que le taux de croissance est proportionnel à l'intensité mais à la racine carrée du temps d'exposition.

2.4.2. Expériences

- Pour éviter de modifier le matériau différemment en surface qu'en profondeur avec une illumination monochromatique, il est préférable d'utiliser une longueur d'onde relativement peu absorbée pour obtenir une illumination homogène (par exemple, $\lambda = 633 \text{ nm}$ pour $d = 1 \text{ }\mu\text{m}$).
- Avec un *Nd-YAG pumped optical parametric oscillator* à 700 nm, 10 mJ par impulsion de 10 nanosecondes à 30 Hz, on peut atteindre une concentration de défauts $N_d = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ en seulement 30 minutes. Il s'agit ici probablement du taux de création de défauts le plus grand qu'on ait observé.
- Il faut des impulsions d'une durée de l'ordre de la microseconde ou plus court pour qu'il y ait une augmentation de la production de défauts versus une même durée réelle sous lumière continue. Ainsi, l'utilisation d'un obturateur à éclipse sur une source lumineuse blanche ne montre pas d'avantage car les méthodes mécaniques ne permettent pas d'atteindre des impulsions de l'ordre de la microseconde.

2.5. Méthodes pour réduire l'effet Staebler-Wronski

On peut réduire la dégradation des cellules photovoltaïques par dilution du silane avec de l'hydrogène¹⁰. Cette dilution augmente l'ordre du matériau dans certaines régions, et résulte en un matériau microcristallin pour de grandes dilutions. Le taux de dépôt est toutefois réduit étant donné la plus faible quantité de silane disponible.

Le matériau produit par HWCVD montre aussi un effet SW réduit de façon significative⁴¹ car ce matériau possède une structure beaucoup plus ordonnée – la distribution de distances inter-atomiques est plus étroite, telle que mesurée par NMR. Également, en général, on observe un effet SW moins important si la concentration d'hydrogène est plus faible. Une concentration de 10% at. est beaucoup plus grande que ce qui est nécessaire pour seulement combler les liens pendants de la structure amorphe du a-Si. On peut atteindre des concentrations d'hydrogène aussi faible que 1% at. par HWCVD, ce qui explique en partie la réduction de l'effet SW. L'hydrogène sert également à relaxer la structure du matériau et ainsi augmenter la qualité initiale du matériau. Il y a donc un équilibre à faire entre une concentration trop faible d'hydrogène, qui donnerait un matériau de faible qualité mais souffrant moins de l'effet SW; versus une concentration trop grande d'hydrogène, ce qui n'améliorerait pas la qualité initiale du matériau mais augmenterait par contre l'effet Staebler-Wronski.

Chapitre 3. La spectroscopie photoacoustique

3.1. Introduction

La spectroscopie photoacoustique est une méthode originale de mesurer le spectre d'absorption d'un matériau. Lorsque comparée à d'autres méthodes, par exemple la mesure par transmission, la photoacoustique offre plusieurs avantages:

- Les surfaces irrégulières ne posent aucun problème. Il est donc possible de mesurer l'absorbance de poudres ou de granules.
- Mesure directement l'absorption – il n'est pas nécessaire de connaître les coefficients de réflexion pour ensuite effectuer le calcul d'absorbance.
- Peut mesurer l'absorption d'une couche mince sur un substrat opaque, chose impossible à faire en transmission.
- Possibilité de choisir la profondeur d'échantillonnage en modifiant la vitesse.
- En mode modulation de phase, possibilité d'acquérir des spectres de phase qui indiquent la provenance du signal photoacoustique dans le matériau.

3.2. Théorie Rosencwaig-Gersho

Le principe derrière la photoacoustique est la génération de son par un matériau exposé à un faisceau d'énergie modulée. En pratique, la source d'énergie modulée est de la lumière, et le plus souvent cette lumière est infrarouge.

Lorsqu'un faisceau de lumière frappe une substance absorbante, celle-ci se réchauffe. Le réchauffement périodique de l'échantillon entraîne un réchauffement du gaz à sa surface, donc son expansion, ce qui induit un signal acoustique dans le gaz. D'autres phénomènes contribuent également au signal, mais de façon normalement négligeable: l'expulsion de gaz par les pores (théorie avancée par Alexander Graham Bell) ou encore l'expansion thermique du matériau (théorie de Rayleigh)⁴².

3.2.1. Paramètres importants

Tableau 3.1 Paramètres importants en photoacoustique, selon Saint-Denis⁴³.

Symbole	Signification	Valeur pour a-Si:H	Valeurs pour c-Si
κ	Conductivité thermique (J/cm-sec-°C)	0.03	1.45
ρ	Densité (g/cm ³)	2.20 à 2.29 ⁴⁴	2.32
C	Chaleur spécifique (J/g-°C)	0.70	0.70
$\alpha=\kappa/\pi C$	Diffusivité thermique (cm ² /sec)	0.018	0.9
$a=(\omega/2\alpha)^{1/2}$	Coefficient de diffusion thermique à 400 Hz	0.0264 μm^{-1}	0.00374 μm^{-1}
$\mu=1/a$	Longueur de diffusion thermique à 400 Hz	37.9 μm	267.6 μm

On suppose que la lumière frappant la surface du matériau est modulée de façon sinusoïdale, c'est-à-dire avec l'équation suivante:

$$I = \frac{I_0}{2}(1 + \cos \omega t)$$

Cette lumière pénètre dans le matériau et le réchauffe; la densité de chaleur produite est donc, pour une absorbance β constante selon x :

$$\frac{1}{2}\beta I_0 e^{\beta x} (1 + \cos \omega t)$$

La chaleur produite va diffuser vers la surface. La vitesse de diffusion dépend de la constante de diffusivité thermique. La diffusion de la température dans un matériau est donnée par l'équation:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \theta}{\partial t} - A e^{\beta x} (1 + e^{i\omega t})$$

avec

$$A = \beta I_0 \eta / 2\kappa$$

où η est l'efficacité de conversion de lumière en chaleur (une bonne approximation pour la majorité des matériaux est $\eta = 1$).

La partie réelle de θ indique l'augmentation de température réelle (en phase) du matériau, tandis que la partie imaginaire correspond à la partie en quadrature (déphasée de π):

$$T(x, t) = \text{Re } \theta(x, t) + \varphi_0$$

où φ_0 est la température ambiante.

3.2.2. Production du signal acoustique

L'échauffement à la surface du matériau va augmenter la température du gaz dans la cellule. On obtient la variation de température dans le gaz en prenant la partie réelle de la solution de θ , ce qui donne:

$$T(x, t) = e^{-a'x} [\theta_1 \cos(\omega t - a'x) - \theta_2 \sin(\omega t - a'x)]$$

où a' est le coefficient de diffusion thermique du gaz dans la cellule. Cette équation indique que la variation de température s'atténue très rapidement avec la distance, et est pratiquement nulle après une distance de $2\pi/a'$. Ceci indique qu'il est avantageux d'utiliser un gaz avec une constante de diffusivité thermique élevée. L'hélium est un bon choix car sa longueur de diffusion thermique est de 0.7 mm (versus 0.25 mm pour l'air), et donc le signal est atténué seulement après 4.4 mm. Il est également nécessaire de diminuer la distance entre la surface du matériau et le microphone pour augmenter l'efficacité de détection.

3.2.3. Cas limites pour système à deux couches

Jiang et al.⁴⁵ se sont basés sur la théorie Rosencwaig-Gersho pour calculer analytiquement quelle devrait être les différences de phases pour des systèmes multicouches. Leurs calculs sont basés sur un matériau thermiquement homogène et qui a une bande d'absorption distincte pour chaque couche. Quatre cas limite ont été étudiés, et nous reproduisons ici les résultats des calculs pour des systèmes à deux couches seulement. La couche 1 est proche de la surface, la couche 2 est en dessous. L'épaisseur de chaque couche est d_n , l'absorption de leur bande est β_n , leur longueur de diffusion thermique est μ_n . $\Delta\Phi_{2,1}$ est la différence de phase entre les bandes d'absorption des deux couches.

Modèle 1: Deux couches thermiquement épaisses ou optiquement opaques.

$$\Delta\Phi_{2,1} = \frac{d_1}{\mu_1} + \tan^{-1} \frac{\beta_1\mu_1 - \beta_2\mu_2}{1 + (\beta_1\mu_1 + 1)(\beta_2\mu_2 + 1)}$$

Modèle 2: Deux couches thermiquement minces et optiquement transparentes.

$$\Delta\Phi_{2,1} = \frac{d_1}{\mu_1}$$

Modèle 3: La couche 1 est thermiquement mince et optiquement transparente; la couche 2 est thermiquement épaisse ou optiquement opaque.

$$\Delta\Phi_{2,1} = \frac{\pi}{2} + \frac{d_1}{\mu_1} - \tan^{-1}(\beta_2\mu_2 + 1)$$

Modèle 4: La couche 1 est thermiquement épaisse ou optiquement opaque; la couche 2 est thermiquement mince et optiquement transparente.

$$\Delta\Phi_{2,1} = -\frac{\pi}{2} + \frac{d_1}{\mu_1} + \tan^{-1}(\beta_1\mu_1 + 1)$$

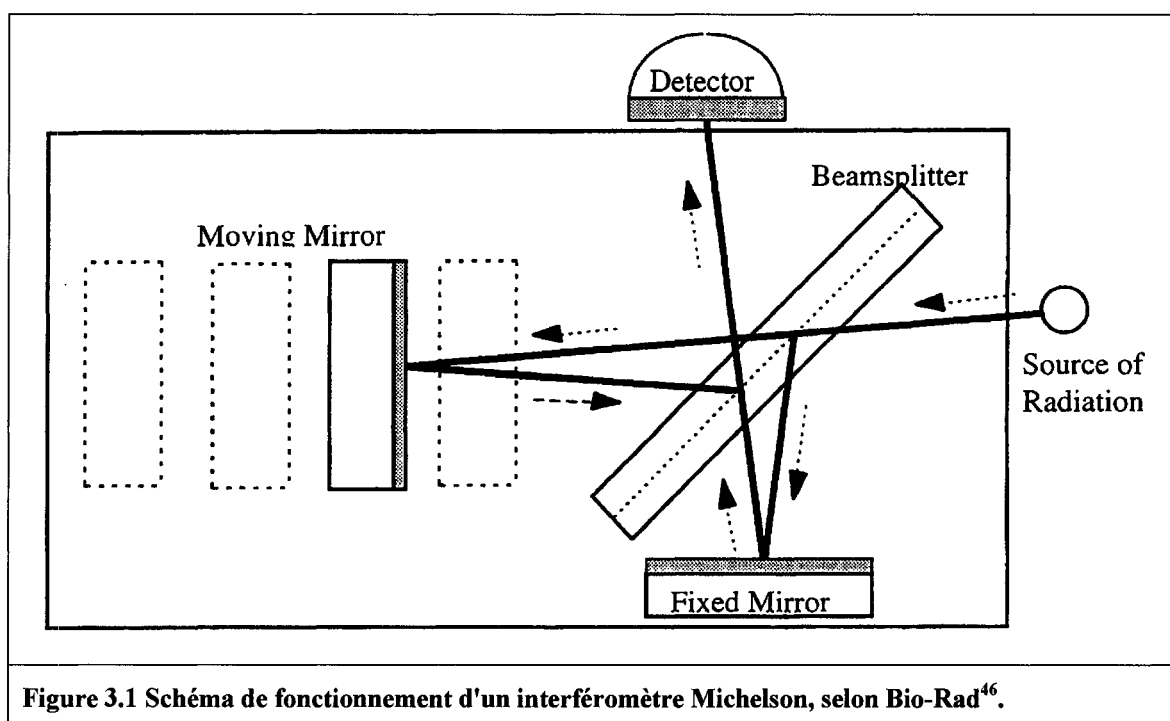
Thermiquement mince/épais réfère à l'épaisseur de l'échantillon d vs μ ; Optiquement opaque/transparent réfère à d vs β . Les auteurs ont confirmé avec succès ces résultats avec des mesures PA de multicouches de polymères.

3.3. Spectroscopie à transformée de Fourier

La modulation de la lumière nécessaire à la spectroscopie photoacoustique peut être effectuée à l'aide d'un laser modulé, d'une fente dans un disque en rotation ou encore avec le signal d'un spectroscope à transformée de Fourier. En premier lieu, nous verrons le principe de fonctionnement de cette technique, puis dans la section 3.3.1. , page 33, nous allons discuter de cette application en spectroscopie photoacoustique.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, abrégée FTIR, a comme composante principale un interféromètre Michelson. La source de lumière traverse séparateur de faisceau. Un des faisceaux est réfléchi par un miroir fixe tandis que l'autre miroir peut se déplacer. Les deux faisceaux sont combinés à la sortie de l'appareil, mais

la différence dans leur trajet optique cause de l'interférence. Si le trajet du deuxième faisceau diffère par un multiple entier de la longueur d'onde on a de l'interférence constructive et le faisceau de sortie est à son maximum. Si le trajet est plus long d'une demi-longueur d'onde, l'interférence est destructive et l'intensité sortante est nulle pour cette longueur d'onde. La Figure 3.1, ci-dessous, montre un schéma simplifié d'un FTIR.



Lorsque le miroir est déplacé à une vitesse constante on obtient une modulation de l'intensité du faisceau dont la fréquence dépend de la longueur d'onde. Ce faisceau modulé traverse l'échantillon dont on mesure la transmittance et on obtient le spectre de transmission en effectuant une transformée de Fourier sur le signal reçu.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est couramment utilisée car elle offre de nombreux avantages versus la spectroscopie à dispersion. En effet, on peut mesurer le spectre de transmittance complet en une seule mesure; de plus, l'intensité lumineuse au détecteur est plus grande, ce qui réduit grandement le rapport signal sur bruit.

3.3.1. Considérations spécifiques au FTIR

La spectroscopie photoacoustique traditionnelle utilise un faisceau monochromatique modulé par exemple par une fente dans un disque en rotation, ce qui résulte en une modulation de la même fréquence égale pour toutes les longueurs d'ondes de la source. La situation est différente lorsque utilisé en combinaison avec un FTIR. Le déplacement du miroir à une vitesse constante induit une modulation à une fréquence acoustique différente pour chaque longueur d'onde. En effet, il faut un déplacement du miroir d'une distance λ pour passer d'une intensité maximale à minimale à maximale encore. Ainsi, un miroir se déplaçant à une vitesse v module une longueur d'onde λ à une fréquence $f(\lambda) = v/\lambda$. On mesure la vitesse en hertz; une vitesse de 1 Hz correspond à un déplacement d'une longueur d'onde du laser He-Ne (utilisé pour le positionnement, $\lambda = 632.8$ nm) par seconde.

Par exemple, dans un balayage rapide à une vitesse de 10 kHz nous avons un déplacement de miroir à une vitesse de 6.33 mm/s. Il faut noter que la modulation du signal photoacoustique ne s'effectue pas à 10 kHz; en fait, la modulation est à une fréquence différente pour chaque longueur d'onde du signal. Par exemple, l'infrarouge de $\lambda = 6.33 \mu\text{m}$ est modulé à une fréquence de 1 kHz, tandis que si $\lambda = 12.66 \mu\text{m}$ la modulation est à 500 Hz. Ceci implique une profondeur de pénétration différente pour chaque longueur d'onde.

Le microphone dans la cellule photoacoustique enregistre les variations de pressions correspondant à la somme de toutes les fréquences acoustiques. Il suffit d'effectuer une transformée de Fourier sur ce signal (d'une durée d'un balayage) pour obtenir le signal photoacoustique. Ainsi, la résolution spectrale dépend directement du temps d'acquisition – puisqu'une transformée de Fourier sur un signal plus long donne une plus grande résolution.

3.3.2. FTIR «step-scan»

Le spectromètre FTS 6000 de Bio-Rad permet d'utiliser le mode de balayage en escalier, ou «step-scan». Dans ce mode, le miroir mobile se déplace en étapes discrètes,

ce qui permet d'aller à une vitesse plus faible qu'en mode de balayage rapide. Sur notre appareil, le mode balayage rapide a une vitesse minimale de 2.5 kHz, tandis que la vitesse en step-scan peut être plus lente que 1 Hz. À chaque étape on peut additionner plusieurs mesures ce qui augmente le rapport signal sur bruit.

3.3.3. Step-scan à modulation de phase

Une variation du step-scan nommée «step-scan DSP» introduit une modulation de phase supplémentaire. Le miroir oscille à une fréquence bien supérieure à la vitesse du step-scan avec une amplitude allant de 0.316 nm à 1.264 nm. Si la position centrale du miroir est, par exemple, à mi-chemin entre un maximum et un minimum d'interférence, tout mouvement du miroir de distance plus petite que λ change l'intensité du signal en passant d'interférence légèrement plus constructive à une interférence légèrement plus destructive.

Ainsi, le faisceau infrarouge est modulé à la fréquence de l'oscillation, et ce pour toutes les fréquences. La profondeur de pénétration du signal photoacoustique est donc constante selon la longueur d'onde. Il faut noter que l'amplitude de la modulation n'est pas constante avec la fréquence – selon la position des miroirs certaines longueurs d'ondes près d'un creux ou d'une crête d'interférence auront une amplitude faible.

La modulation de phase s'effectue souvent avec une onde carrée – équivalente à une superposition des harmoniques impaires de la fréquence de base. On peut alors mesurer le spectre photoacoustique pour plusieurs fréquences différentes à la fois, par exemple à 100 Hz, 300 Hz, 500 Hz, 700 Hz, et 900 Hz. L'amplitude de chaque harmonique diminue et donc le rapport signal sur bruit va empirer avec les fréquences plus élevées. Il est généralement préférable de faire d'autres mesures avec une fréquence fondamentale plus élevée.

3.3.4. Mesures de référence

L'intensité absolue mesurée par la cellule photoacoustique est une multiplication de plusieurs effets: le spectre d'émission de la source IR; la réflexion et transmission du

séparateur de faisceau et des miroirs; la réponse en fréquence du microphone; l'absorption par la fenêtre d'entrée de la cellule photoacoustique; etc.

Pour obtenir un spectre de référence on utilise un échantillon de noir de carbone. Le coefficient d'absorption très grand et la surface irrégulière assure que le faisceau lumineux est entièrement absorbé par l'échantillon, et ce, en moins de quelques nm de profondeur. Le signal photoacoustique est donc maximal. Le signal mesuré avec l'échantillon est divisé par la référence pour obtenir le signal photoacoustique final. Il faut évidemment acquérir une référence pour chaque configuration de l'instrument (vitesse, résolution, etc.)

3.3.5. Mesures de phase

Lors d'une mesure DSP on obtient deux spectres: en phase et en quadrature. Comme le nom l'indique, le spectre en phase est le signal photoacoustique reçu en phase avec la modulation de phase, tandis que le signal en quadrature est déphasé de 90 degrés.

À partir de ces deux spectres on peut obtenir la magnitude et phase du signal pour chaque longueur d'onde du spectre:

$$M = \sqrt{I^2 + Q^2}$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{I}{Q}$$

où I est l'intensité en phase, Q en quadrature, M la magnitude et φ la phase du signal. Le logiciel Win-IR Pro effectue ce calcul automatiquement.

Il faut noter ici qu'une aberration dans le calcul de la phase peut donner des pics de sens opposés à la réalité. En effet, la transformée de Fourier force les spectres I et Q à être positifs; Lors du calcul de l'arctangente, le signal est donc dans le premier quadrant (de 0° à 90°). Pour certaines bandes fortes la composante en quadrature devrait être négative mais est réfléchiée pour être positive ce qui donne un pic d'allure inversée.⁴⁷ On peut, dans ce cas là, inverser manuellement le pic dans les régions affectées pour obtenir la bonne orientation.

3.4. L'Absorption infrarouge du a-Si:H

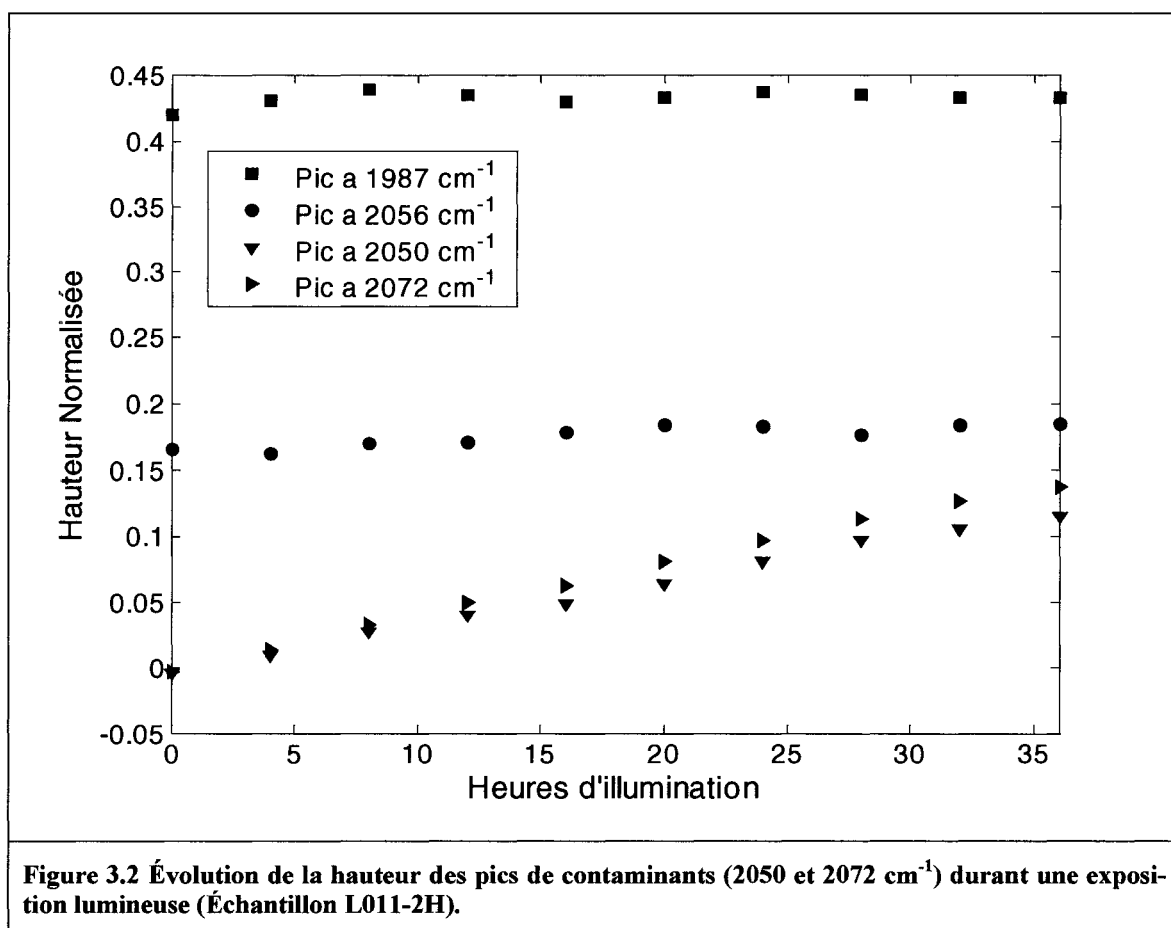
Le spectre d'absorption infrarouge du silicium amorphe hydrogéné, qu'il soit mesuré par photoacoustique ou par des techniques conventionnelles, montre plusieurs pics caractéristiques. L'identification des liens atomiques responsables de chaque pic est sujette à discussion.

3.4.1. Région autour de 2000 cm⁻¹

La région de 1900 cm⁻¹ à 2100 cm⁻¹ environ est la plus facile à analyser, car seuls les pics du a-Si:H sont présents et la ligne de base d'absorption (par le substrat) est assez faible et quasi-linéaire. Les pics des liens Si-H₂ et Si-H sont larges et rapprochés – il faut donc effectuer une déconvolution sur cette région. La section 4.2. , page 55, discute de la technique de déconvolution utilisée sur les matériaux étudiés.

3.4.2. Pics de contaminants

Lors de mesures de longues durées apparaissent deux pics centrés à 2050 cm^{-1} et 2072 cm^{-1} qui ne sont pas présents lors de la première mesure. Une mesure à plus haute résolution (4 cm^{-1}) a permis de séparer clairement les deux pics qui étaient trop rapprochés à une résolution de 16 cm^{-1} . Comme on peut le voir sur la Figure 3.2, la hauteur de ces pics croît linéairement avec le temps passé dans la cellule photoacoustique; leur hauteur peut devenir comparable ou supérieur aux pics du a-Si:H après plusieurs jours.



Les pics sont grandement diminués si la cellule photoacoustique est ouverte et purgée avec un flux de 20 cc/min d'hélium pendant plusieurs minutes. Ceci indique que l'absorption provient soit de la phase gazeuse après une désorption, dont le gaz est éva-

cué par la purge, ou encore d'un dépôt sur une surface de la cellule ou de l'échantillon, qui se désorbe plus rapidement à l'aide du flux d'hélium.

Un nettoyage complet de la cellule et des plaques d'espacement avec de l'acétone, suivi d'isopropanol et d'un rinçage à l'eau distillée permet d'éliminer complètement les pics de contaminants. Ceux-ci réapparaissent après quelques heures dans le spectromètre. Il est intéressant de noter que les pics sont présents et même continuent à augmenter d'intensité même si la cellule photoacoustique est vide – ce qui élimine l'échantillon de silicium amorphe hydrogéné comme une des causes possibles.

La nature de ce contaminant est encore incertaine. Selon l'index de spectres infrarouge Sadtler, très peu de substances ont un pic maximal situé à 2050 ou 2072 cm^{-1} : le 5-diazo-1,4-diphénylcyclopentadiène ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2$); l'azidotriméthyltin ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{Sn}$); et le thiocyanate de potassium ($\text{K-S-C}\equiv\text{N}$, voir Figure 3.3). Ce dernier est le plus probable mais nous n'avons pu confirmer aucune source de ce contaminant. Il existe toutefois des colles contenant des liens de type cyanure (les isocyanates, e.g. *Krazy Glue*) qui aurait pu contaminer la cellule, soit durant la fabrication de celle-ci ou lors d'une expérience précédente. Il est également possible que le pic ne soit pas le pic principal du contaminant, ce qui complique évidemment la recherche. Il est toutefois très probable que le contaminant comporte un lien de type C-N.

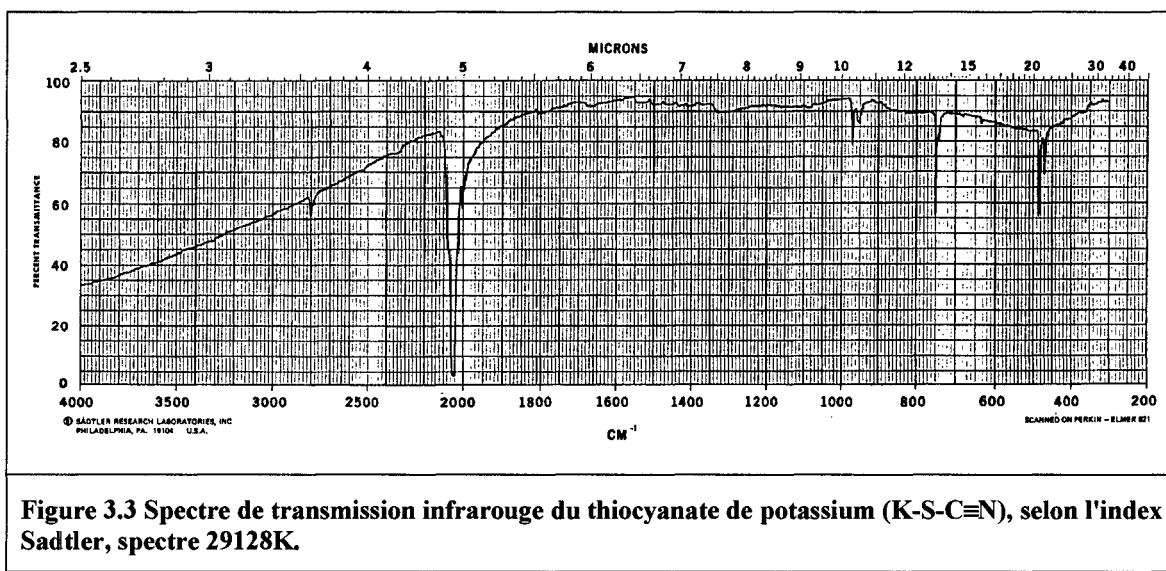
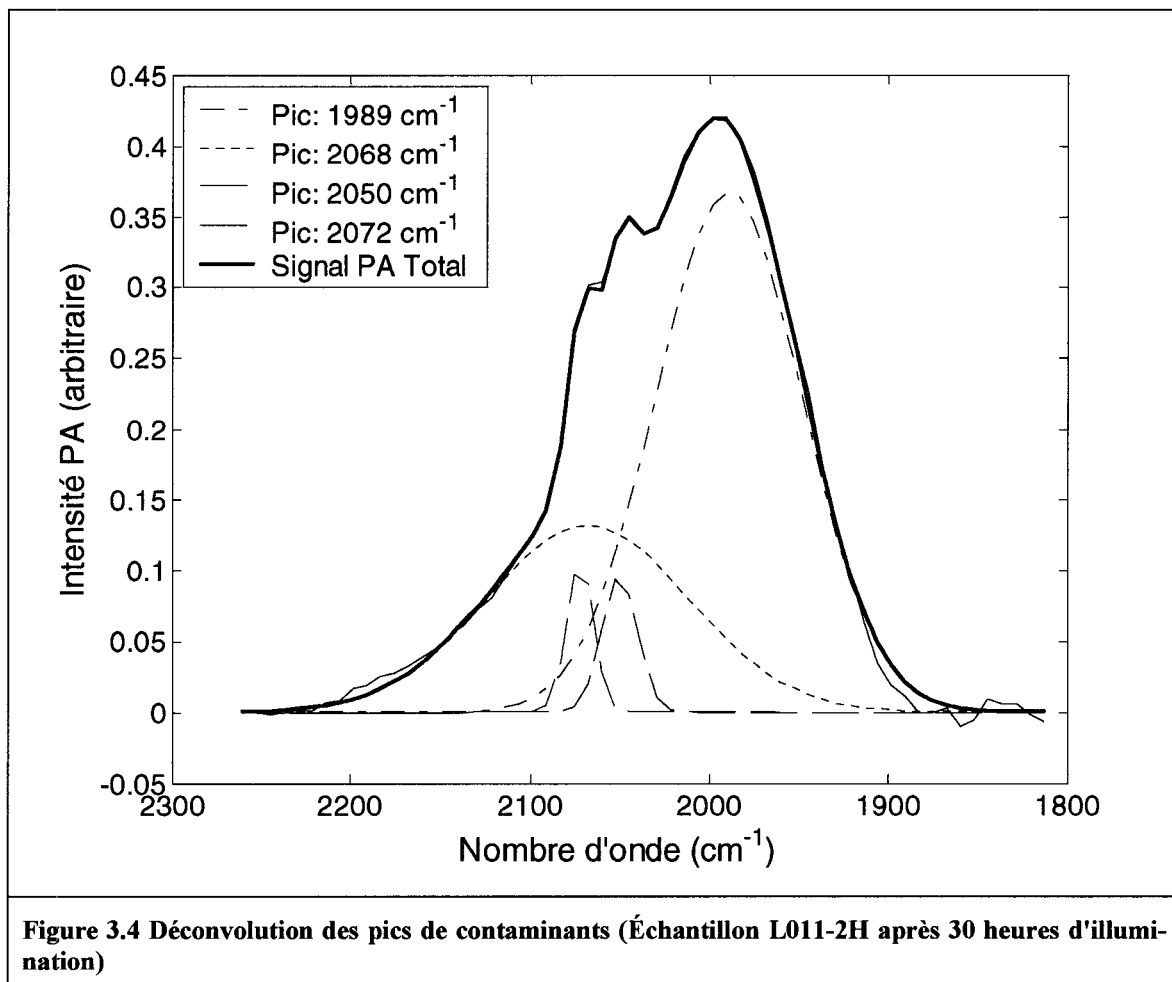


Figure 3.3 Spectre de transmission infrarouge du thiocyanate de potassium ($\text{K-S-C}\equiv\text{N}$), selon l'index Sadtler, spectre 29128K.

Pour tenter d'éliminer ce pic lors des mesures il faut déconvoluer les pics en prenant comme paramètres un premier pic de 14 cm^{-1} de largeur centré à 2050 cm^{-1} et un deuxième pic de largeur de 10.5 cm^{-1} centré à 2072 cm^{-1} . Le résultat de cette déconvolution est présenté dans la Figure 3.4.



3.5. Simulation du signal photoacoustique

L'interprétation des résultats en photoacoustique nécessite bien entendu de les comparer aux valeurs théoriques attendues. Des méthodes analytiques existent dans des cas limites (voir p.30 et l'article de Jiang et al.⁴⁵), mais pour obtenir un résultat valide dans des cas intermédiaires, il faut recourir à des simulations numériques. Cette simulation est d'ordre plus limité que celles de Lévesque⁴⁸ ou Miller⁴⁹ car seulement les phases et magnitudes *relatives* sont recherchées. Puisque lors de notre analyse de données nous devons renormaliser par rapport à la hauteur d'un pic et que la phase rapportée par l'appareil utilisée a une variation arbitraire, cette limitation dans la simulation n'affecte pas la comparaison avec nos données expérimentales.

Des fonctions Matlab⁵⁰ ont été écrites pour effectuer les simulations. Le système fait les approximations suivantes:

- **Une dimension:** Les calculs supposent qu'il n'y a aucune variation dans le plan perpendiculaire au faisceau. On peut supposer que la longueur d'onde et la fréquence de modulation du faisceau est précisément égale sur tout le plan. Par contre, il y a possiblement une variation de l'intensité du faisceau dans le plan. Cette variation ne modifie pas les conclusions des calculs puisqu'elle n'intervient pas dans la phase et que comme un facteur dans le calcul de la magnitude totale (c'est-à-dire qu'on peut supposer simplement que l'intensité totale est l'intégrale de l'intensité dans le plan.)
- **Absorption en Chaleur:** On suppose que toute la lumière absorbée est transformée en chaleur, ce qui est une approximation raisonnable.
- **Éléments Finis:** Le matériau est divisé en plusieurs couches, chacune d'épaisseur faible mais non-nulle. La taille des éléments est ajustable mais est généralement inférieure à 0.1 microns.
- **Constante de diffusivité thermique uniforme:** Le matériau est thermiquement continu, donc il n'y a pas de réflexion d'ondes thermiques aux interfaces. Cette

approximation est valable pour un laminé de matériaux similaires (e.g. des polymères); par contre, dans le cas du a-Si:H sur c-Si, la beaucoup plus grande conductivité thermique du silicium cristallin implique une plus grande constante de diffusivité. Ainsi, cette approximation est invalide. La correction pour matériau hétérogène est effectuée en 3.5.3. , page 42.

Premièrement, un programme est utilisé pour entrer les données dans la structure **Band**, qui correspond à la structure optique du matériau tel que vu par un faisceau d'une longueur d'onde spécifique. Le matériau peut être fait de une ou plusieurs couches ayant chacune une épaisseur et absorbance spécifique (pour le λ étudié). La fonction **Cons** utilise ces données pour créer un vecteur donnant l'absorbance pour chaque élément, dont la forme est une marche (α_1 de 0 à x_1 , α_2 de x_1 à x_2). Le programme peut tout de fois accepter n'importe quelle forme d'absorbance dont la variation est plus lente que la taille de chaque élément.

Puisque le spectromètre photoacoustique ne donne pas une phase absolue dans le cas de l'appareil de Bio-Rad utilisé, il est nécessaire d'effectuer la différence de phase entre l'absorption à deux longueurs d'ondes différentes. La structure **Bands** contient les informations sur deux bandes d'absorption.

Le vecteur d'absorption est utilisé par la fonction **Calc**, qui effectue la simulation proprement dite. Les étapes de calculs sont les suivantes:

3.5.1. Intensité lumineuse et chaleur produite

La surface reçoit une intensité lumineuse de 1. La première couche du matériau absorbe une proportion de la lumière. La portion absorbée est transformée de façon proportionnelle en chaleur et enregistrée dans le vecteur H. La fraction de lumière restante est utilisée pour calculer la chaleur dans la deuxième couche, et ainsi de suite. Pour une absorption uniforme, on obtient:

$$I(x) = I_0 \exp(-\beta x)$$

Alors que pour une absorption non uniforme $\beta(x)$ on a⁵¹:

$$I(x) = I_0 \exp\left(-\int_0^x \beta(y) dy\right)$$

Puisque les valeurs de magnitudes et de phase n'ont que de signification de façon relative, la chaleur produite est normalisée de façon à ce que le total soit égal à 1.

3.5.2. Diffusion de la chaleur dans le matériau

La chaleur produite dans chaque couche du matériau va diffuser vers la surface. Comme nous avons vu dans la théorie Rosencwaig-Gersho (voir p. 28), seule la température à la surface contribue au signal photoacoustique.

La vitesse de diffusion est donnée par la constante de diffusivité thermique. Dans le cas d'un matériau thermiquement uniforme ($\mu = \text{constante}$), la contribution à la température à la surface d'une couche d'indice j est donnée par⁴⁵:

$$T_j(0, \omega) = \frac{I_0}{ks} \int_0^t Q(x) \exp(-sx) dx$$

où Q est la chaleur produite en x par la lumière absorbée, t est l'épaisseur totale de l'échantillon et $s = s_j = (1+i)/\mu_j$.

3.5.3. Matériau thermiquement hétérogène

Si le matériau n'est pas thermiquement uniforme alors la constante de diffusivité thermique, et donc la valeur de s , n'est pas constante avec la profondeur. Pour simplifier la situation nous pouvons faire l'approximation que chaque couche possède une conductivité thermique constante, donnant les valeurs de k_1 et s_1 (couche de surface); et k_2 et s_2 (substrat). Nous allons également négliger la réflexion de l'onde thermique à l'interface entre k_1 et k_2 ; nous négligeons également toute résistance thermique à l'interface. Nous pouvons donc utiliser les équations simples suivantes⁵²:

Retard en phase pour une distance x :

$$\varphi = x \left(\frac{\omega}{2\alpha} \right)^{1/2} = \frac{x}{\mu}$$

et la diminution de l'amplitude d'oscillation est de forme:

$$\exp\left(-\frac{x}{\mu}\right)$$

En partant de ces principes nous pouvons modifier l'équation utilisée dans le calcul précédent. On combine la phase et l'atténuation d'amplitude en $\exp(-sx)$ avec $s = (1+i)/\mu$ pour donner:

$$T_1(0, \omega) = \frac{I_0}{k_1 s_1} \int_0^d Q(x) \exp(-s_1 x) dx$$

$$T_2(d, \omega) = \frac{I_0}{k_2 s_2} \int_d^t Q(x) \exp(-s_2 (x-d)) dx$$

$$T_2(0, \omega) = T_2(d, \omega) \exp(-s_1 d)$$

$$T(0, \omega) = T_1(0, \omega) + T_2(0, \omega)$$

où $T_2(d, \omega)$ est la contribution de la couche 2 à l'interface entre les couches 1 et 2; la température provenant de la couche 2 diffuse vers la surface pour donner une contribution à la surface de $T_2(0, \omega)$; la contribution à la température à la surface de la couche 1, $T_1(0, \omega)$, demeure inchangée. La température à la surface est donnée par la somme des contributions des deux couches.

3.5.4. Comparaison avec les méthodes analytiques

Pour évaluer la performance des équations analytiques ainsi que de la simulation Matlab, nous avons effectué des mesures sur un échantillon de 30 μm de polyéthylène laminé à 50 μm de polypropylène. Ces deux plastiques comportent des pics distincts dont il est aisé de mesurer la phase de chacun, ainsi que la différence de phase entre les pics. Pour effectuer les calculs nous avons utilisé comme valeur de diffusivité thermique $\alpha = 0.00136 \text{ cm}^2/\text{sec}$. La profondeur d'échantillonnage aux vitesses de modulation est donc donnée par le tableau suivant:

Tableau 3.2 Profondeur d'échantillonnage dans plastique selon les vitesses utilisées

Vitesse	Profondeur
5 Hz	93 μm
15 Hz	54 μm
25 Hz	42 μm

Nous pouvons voir de ces profondeurs d'échantillonnage qu'à 5 et 15 Hz nous ne nous situons pas clairement dans un cas mince sur épais ni épais sur épais, donc les équations analytiques semblent peu appropriées. Les résultats expérimentaux de mesures sur cet échantillon et les résultats des calculs sont présentés dans le Tableau 3.3. Le pic à 720 cm^{-1} a été utilisé pour identifier le polyéthylène, tandis que le pic à 1168 cm^{-1} identifie le polypropylène.

Tableau 3.3 Comparaison des méthodes analytiques, de simulation et des mesures expérimentales de différences de phases sur échantillon de polyéthylène sur polypropylène.

Méthode	Différence de phase
	DSP à 5 Hz
Mesure	11.4°
Analytique (cas épais sur épais)	19.3°
Analytique (cas mince sur épais)	22.3°
Simulation Matlab	19.3°
	DSP à 15 Hz
Mesure	27.6°
Analytique (cas épais sur épais)	33.3°
Analytique (cas mince sur épais)	38.3°
Simulation Matlab	33.3°
	DSP à 25 Hz
Mesure	42°
Analytique (cas épais sur épais)	42.9°
Analytique (cas mince sur épais)	49.2°
Simulation Matlab	42.9°

On observe une correspondance entre la simulation Matlab et le calcul analytique, cas épais sur épais. Les valeurs expérimentales se rapprochent dans la plupart des cas assez bien des valeurs calculées. La simulation a l'avantage de fournir une phase théorique absolue, mais puisque l'appareil ne fournit pas de phases absolues nous ne pouvons comparer avec l'expérience.

3.6. Méthode de mesure photoacoustique

Le spectromètre utilisé pour les mesures était le *FTS 6000 Spectrometer* fabriqué par Bio-Rad. Le détecteur était une cellule photoacoustique *Model 300* fabriquée par MTEC Photoacoustics. Le tout était contrôlé par un ordinateur personnel qui était utilisé en combinaison avec le logiciel *Win-IR Pro* pour fixer les paramètres de balayage et obtenir les données.

3.6.1. Analyse des spectres

De nombreux spectres d'absorption IR ont été acquis lors des expériences. Pour accélérer le processus, il a été nécessaire d'écrire un programme d'ordinateur qui automatise l'analyse.

3.6.1.1. Présentation

Le logiciel a été écrit à l'aide du langage de programmation de Matlab. Les données utilisées par le logiciel sont de type texte (ASCII), à valeurs séparées par virgules. Il a été nécessaire d'utiliser le logiciel de Biorad, WinIR Pro, pour convertir vers ce format. Un programme indépendant, écrit en Visual Basic, a été utilisé pour automatiser la conversion en appelant les commandes de WinIR Pro.

Le programme a été écrit pour analyser la région du spectre autour de 2000 cm^{-1} , ce qui correspond aux pics de «stretching» des liens Si-H et Si-H₂.

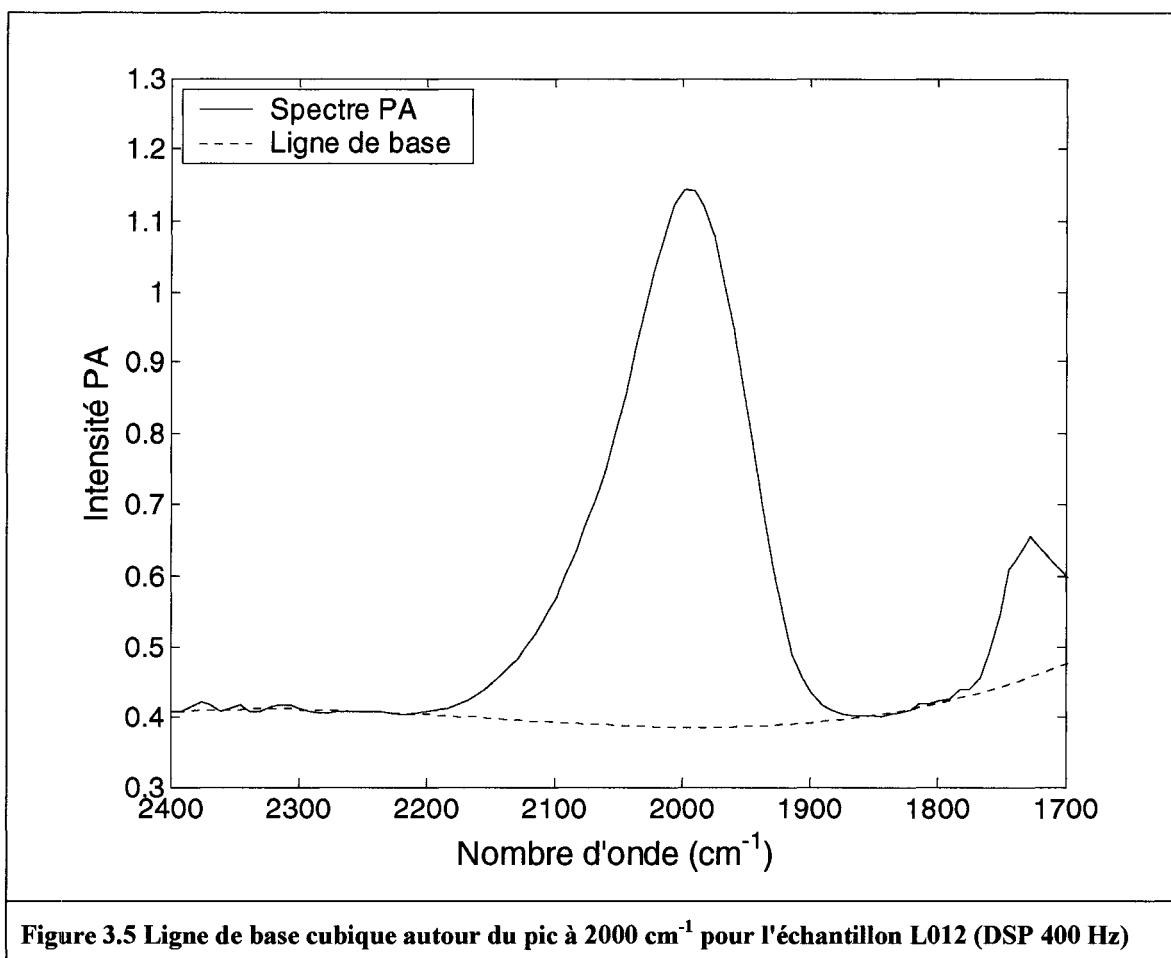
3.6.1.2. Normalisation

La hauteur du spectre était normalisée par rapport au pic présent autour de 2900 cm^{-1} (qui correspond au «stretching» des liens C-H). Ce pic était présent dans tous les spectres photoacoustiques obtenus. Il s'agit probablement d'une contamination aux hydrocarbures dans la cellule photoacoustique – par exemple, sur la fenêtre ou sur l'échantillon lui-même. Ceci rendait les mesures normalisées susceptibles aux variations de la concentration donnant ce pic. À l'intérieur d'une même série de mesures (si la cellule photoacoustique demeure fermée) on peut espérer que les variations de son intensité seraient minimales. D'une mesure à l'autre, par contre, il peut y avoir des variations plus

importantes, mais puisque dans la plupart des mesures nous observons l'intensité relative du même pic, cet effet était peut important. La normalisation effectuée était la même pour tout le spectre, et fixe la hauteur du pic à 2900 cm^{-1} à 1 (unités arbitraires).

3.6.1.3. Soustraction de la ligne de base

Le substrat de silicium cristallin et possiblement d'autres contributions de la cellule photoacoustique contribuaient une absorption totale comparable à l'absorption de la couche de a-Si:H. Il a donc été nécessaire de soustraire cette ligne de base pour arriver à seulement la contribution de la couche de a-Si:H. En conservant seulement deux parties du spectre, de 1800 cm^{-1} à 1860 cm^{-1} , ainsi que de 2210 cm^{-1} jusqu'à 2260 cm^{-1} , le programme effectue un ajustement pour un polynôme de degré 3. La valeur de ce polynôme à chaque point du spectre était soustraite au spectre pour ne laisser que l'absorption du a-Si:H, tel que montré dans la Figure 3.5, ci-dessous.



3.6.2. Méthode d'analyse

L'analyse des spectres part de la supposition que toutes les contributions à l'absorption sont sous la forme de gaussiennes:

$$I(x) = \sum_{\text{chaque pic}} h \cdot e^{-l^2 \cdot (x-c)^2}$$

où I = intensité totale, h = hauteur d'un pic, l = demi-largeur d'un pic, c = position centrale du pic, x = nombre d'onde observé. Il y a donc 3 paramètres par pic.

La fonction **GaussError** est utilisée pour évaluer la qualité de l'ajustement, en effectuant la somme du carré de la différence entre la valeur expérimentale de la somme

des pics pour chaque point du spectre de 1800 cm^{-1} à 2260 cm^{-1} . Cette fonction prend pour variable un vecteur contenant les trois paramètres pour chaque pic. Le nombre de pics utilisés dépend du nombre de variables dans le vecteur (minimum 1 pic).

La fonction **FindPeak** effectue la soustraction de la ligne de base, puis appelle la fonction Matlab **fminsearch**, qui permet d'effectuer la minimisation non-contrainte d'une fonction multidimensionnelle par la méthode Nelder-Mead (dans ce cas, la fonction **GaussError**).

La fonction **GaussError** est utilisée pour déterminer la position et largeur idéale des pics. Chaque échantillon ayant une forme de pics légèrement différente il faut effectuer une optimisation de la position et largeur pour chacun. Voir les sections 4.2. et 4.3. , page 55, pour les déconvolutions de chaque échantillon.

Une fois ces valeurs déterminées pour un d'échantillon donné, il est nécessaire d'utiliser les mêmes positions et largeurs pour chaque pic. En effet, ces deux propriétés dépendent de la nature des liens à l'intérieur du a-Si:H – tandis que nous faisons l'hypothèse que l'illumination d'un échantillon ne fait que modifier le nombre de liens, donc la hauteur du pic. La fonction **FindPeak** est légèrement modifiée pour minimiser seulement une variable par pic: la hauteur. La fonction minimisée dans ce cas se nomme **GaussErrorFixed**.

La fonction **FindPeak** nécessite un vecteur initial par lequel la minimisation commence. Dans le cas avec largeur et position fixe, cette valeur est moins importante car un bon résultat est obtenu rapidement. Avec les dimensions supplémentaires de largeur et de position, un bon choix de valeurs initiales devient important pour obtenir un ajustement sensé (i.e. pas de hauteurs négatives ou de pics superposés).

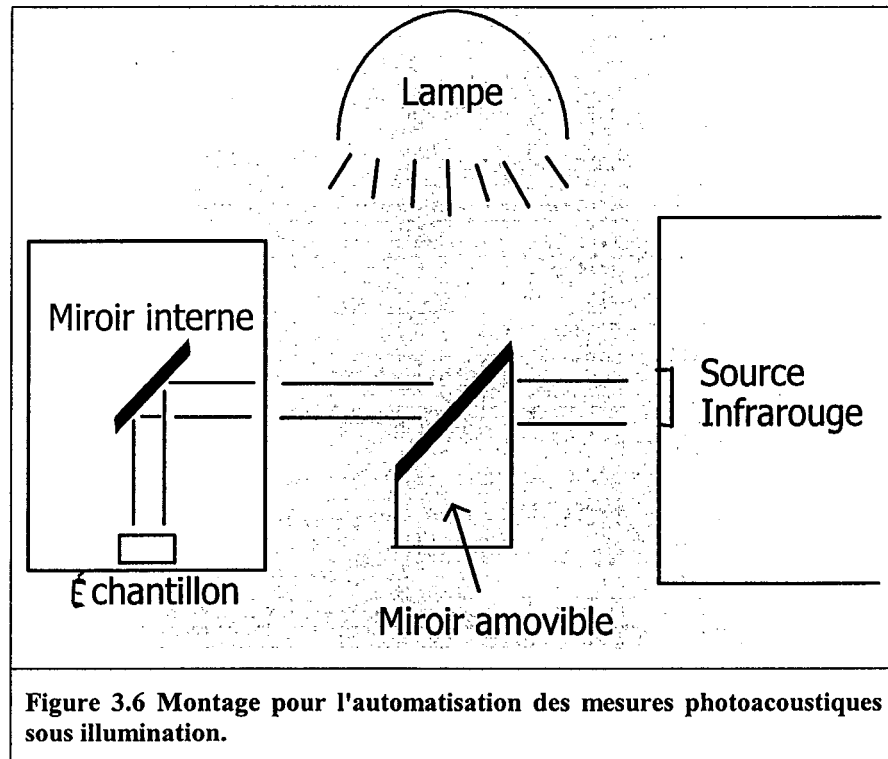
Le résultat de **FindPeak** est un vecteur contenant la position, largeur et hauteur de chaque pic dans cette section du spectre.

3.6.3. Mesures d'évolution de spectres

L'évolution du spectre infrarouge durant une illumination est ce qui nous permettra d'évaluer la modification de la structure du a-Si:H causée par la lumière.

3.6.3.1. Montage pour mesures d'évolution

Pour effectuer de nombreuses mesures après plusieurs temps d'illumination, un montage simple permettant d'automatiser une séquence illumination suivie d'une mesure a été fabriqué. Un schéma de ce montage est dessiné dans la Figure 3.6.



La lampe utilisée pour l'illumination restait allumée durant toutes les mesures. Un miroir monté sur un moteur pas-à-pas permettait de réfléchir la lumière directement dans la cellule photoacoustique. Ainsi, pendant une période prédéterminée, la lampe illuminait l'échantillon. Le moteur était contrôlé par ordinateur via le port parallèle pour effectuer une rotation de 90° après l'illumination ce qui permettait au faisceau infrarouge de pénétrer dans la cellule. C'est alors qu'une mesure photoacoustique pouvait débuter. Une fois la mesure complétée, le miroir effectuait une rotation de 90° dans le sens inverse. Puisqu'il s'agit d'un moteur pas-à-pas, la position du miroir était exactement la même que lors du début de l'illumination.

Un logiciel était utilisé pour envoyer les commandes au moteur et au logiciel d'acquisition de Bio-Rad. Il suffit de fournir comme données le temps d'illumination entre chaque mesure, la durée d'une mesure, ainsi que le nombre de mesures à prendre. Les paramètres de mesure devaient être sauvegardés auparavant dans le logiciel de Bio-Rad. Généralement nous avons effectué des mesures en DSP 400 Hz, résolution de 16 cm^{-1} , avec 24 balayages consécutifs. Ainsi, une mesure durait un peu moins de trois heures. Le temps d'illumination entre mesures allait généralement de 2 à 4 heures. Ainsi, une douzaine de mesures pouvaient durer environ 2 jours.

3.6.3.2. Analyse d'évolution des spectres

Nous pouvions facilement effectuer l'analyse avec **FindPeak** pour plusieurs spectres obtenus en séquence. Les caractéristiques mesurées des pics pour chaque spectre étaient sauvegardées dans un vecteur que nous pouvions par la suite afficher sous forme graphique. La hauteur de chaque pic était généralement normalisée à partir du premier point – c'est-à-dire le spectre obtenu avant toute illumination.

Chapitre 4. Résultats expérimentaux en photoacoustique

4.1. Résultats généraux

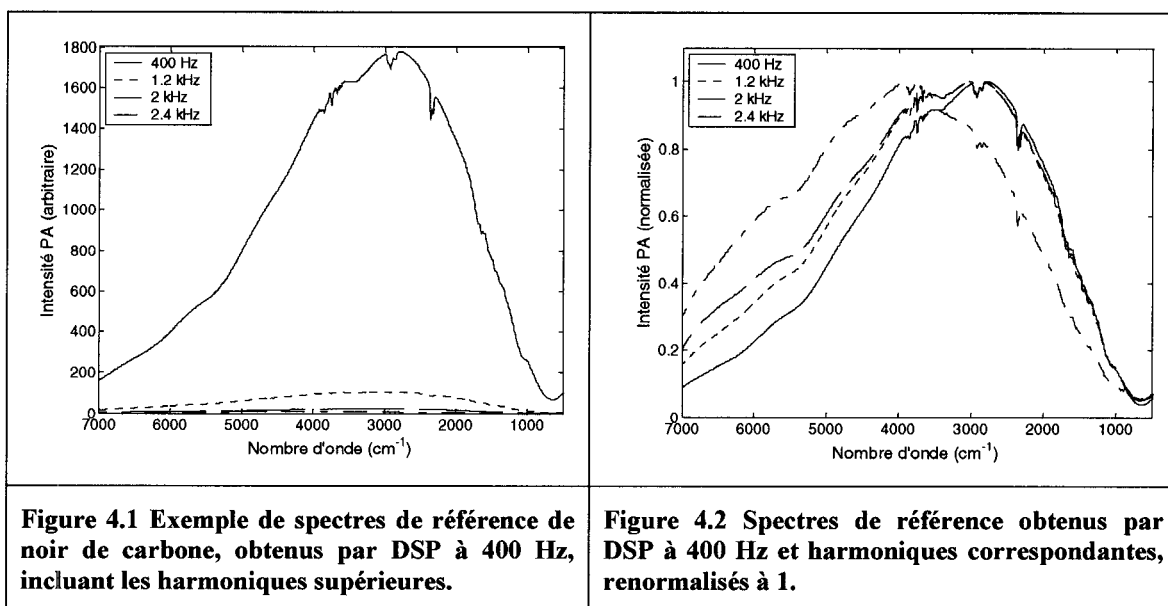
4.1.1. Choix de la vitesse de mesure

Il est désirable d'utiliser une vitesse de balayage la plus rapide possible pour essayer d'observer la surface seule du silicium amorphe. En mode step-scan DSP Le spectromètre utilisé permet d'atteindre 800 Hz ou 1000 Hz. Malheureusement, les mesures effectuées à 1000 Hz et à 800 Hz comportaient un signal trop faible par rapport au bruit. Il a donc été décidé d'effectuer les mesures à 400 Hz, ce qui donnait un rapport signal sur bruit acceptable pour une acquisition qui devait durer de 60 à 180 minutes.

La profondeur d'échantillonnage est donnée par la relation $u = (\omega/2\alpha)^{-1/2}$, avec $\omega = 2\pi f$, f est la fréquence de modulation en Hertz, α est la constante de diffusivité thermique du matériau, soit $0.018 \text{ cm}^2/\text{s}$. Pour 400 Hz la profondeur d'échantillonnage est de $37.9 \text{ }\mu\text{m}$, versus $26.8 \text{ }\mu\text{m}$ à 800 Hz. Dans les deux cas il s'agit d'un échantillonnage plus profond que l'épaisseur de la couche de a-Si:H.

4.1.2. Référence de noir de carbone

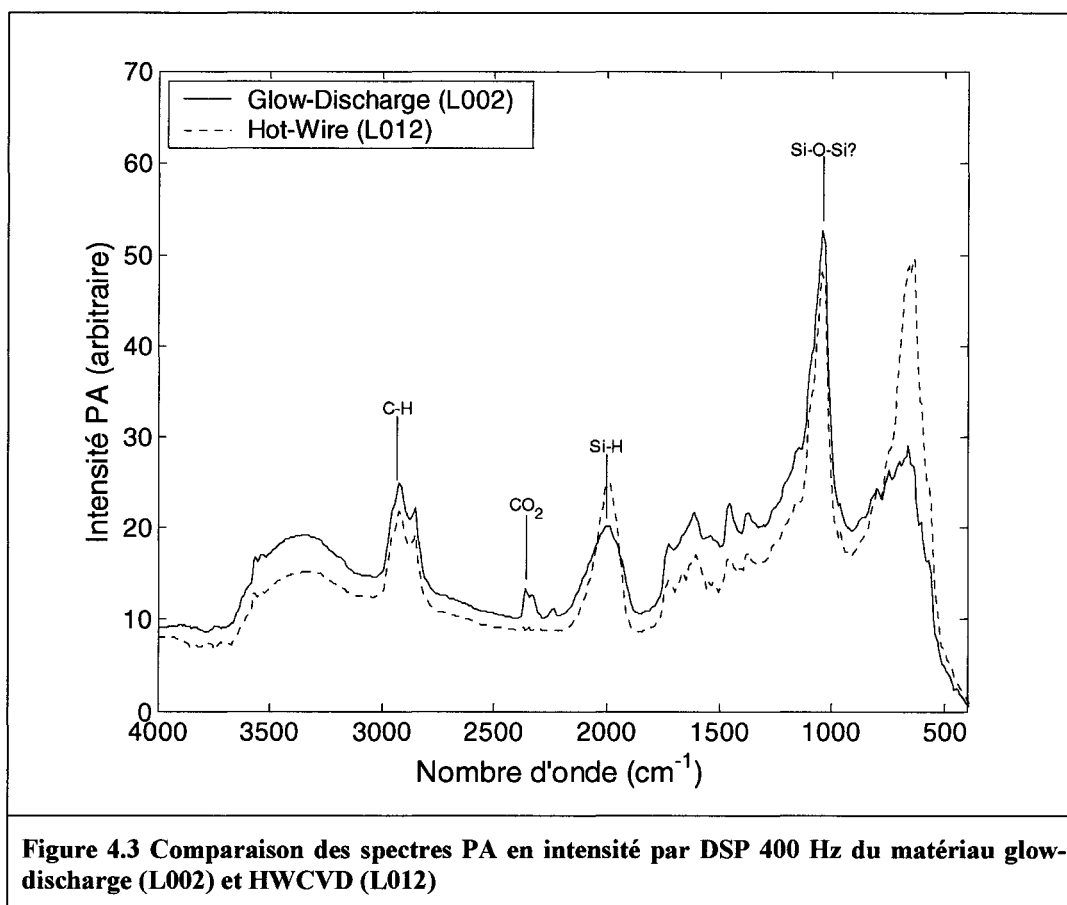
Le spectre de noir de carbone obtenu pour chacune des conditions de mesures est divisé par le logiciel pour obtenir l'intensité photoacoustique normalisée. La Figure 4.1 montre les spectres de noir de carbone obtenus par Step-Scan DSP; les mêmes spectres sont normalisés dans la Figure 4.2.



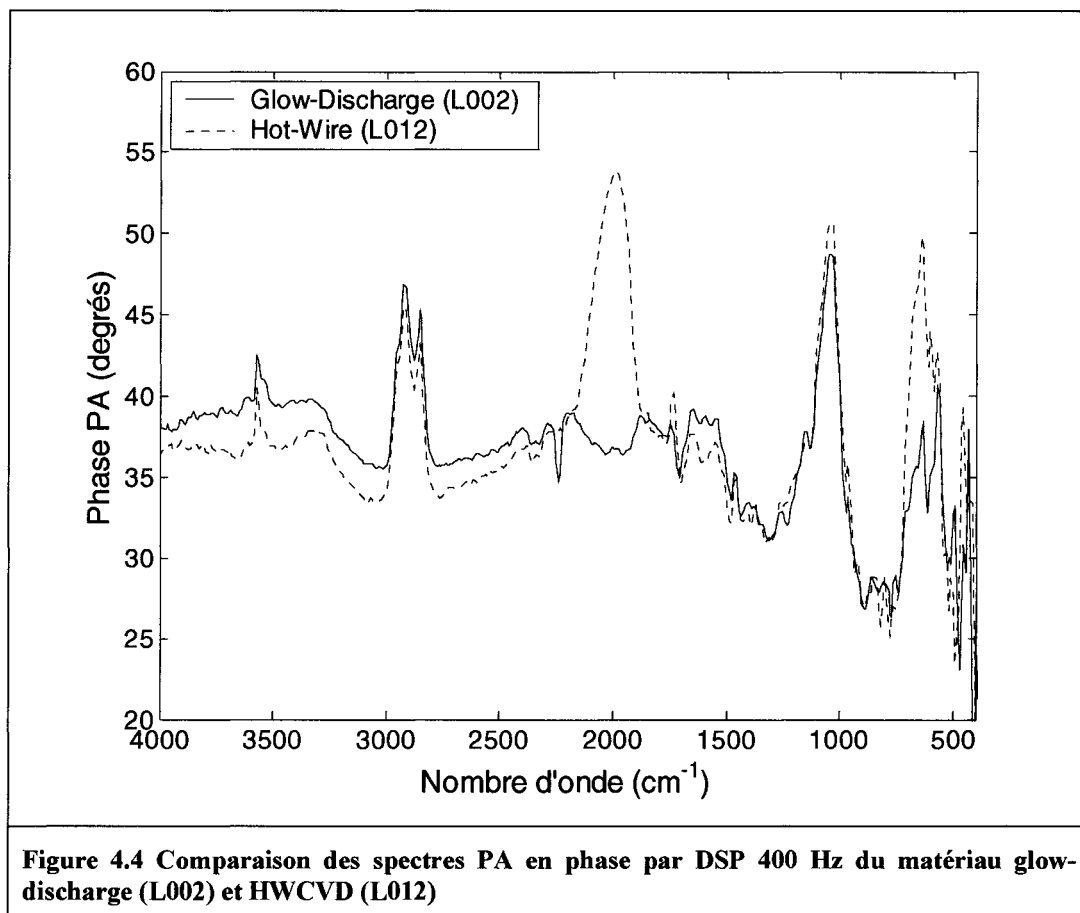
On observe que les maxima de ces harmoniques se déplacent vers les nombres d'ondes plus grands. Également, il est clair que l'intensité mesurée des harmoniques 3, 5, et 7 est très faible. Le bruit pour ces harmoniques lors des mesures sur silicium amorphe était donc trop grand pour les conserver. Nous avons donc étudié seulement l'harmonique principale à 400 Hz.

4.1.3. Comparaison des spectres HWCVD et PECVD

Les spectres suivants (Figure 4.3 et Figure 4.4) ont été obtenus avec des conditions de balayage identique: DSP de fréquence de base 400 Hz. Les échantillons observés en photoacoustique ont été produits par Yueqin Xu des *National Renewable Energy Laboratories*, à Golden, Colorado.



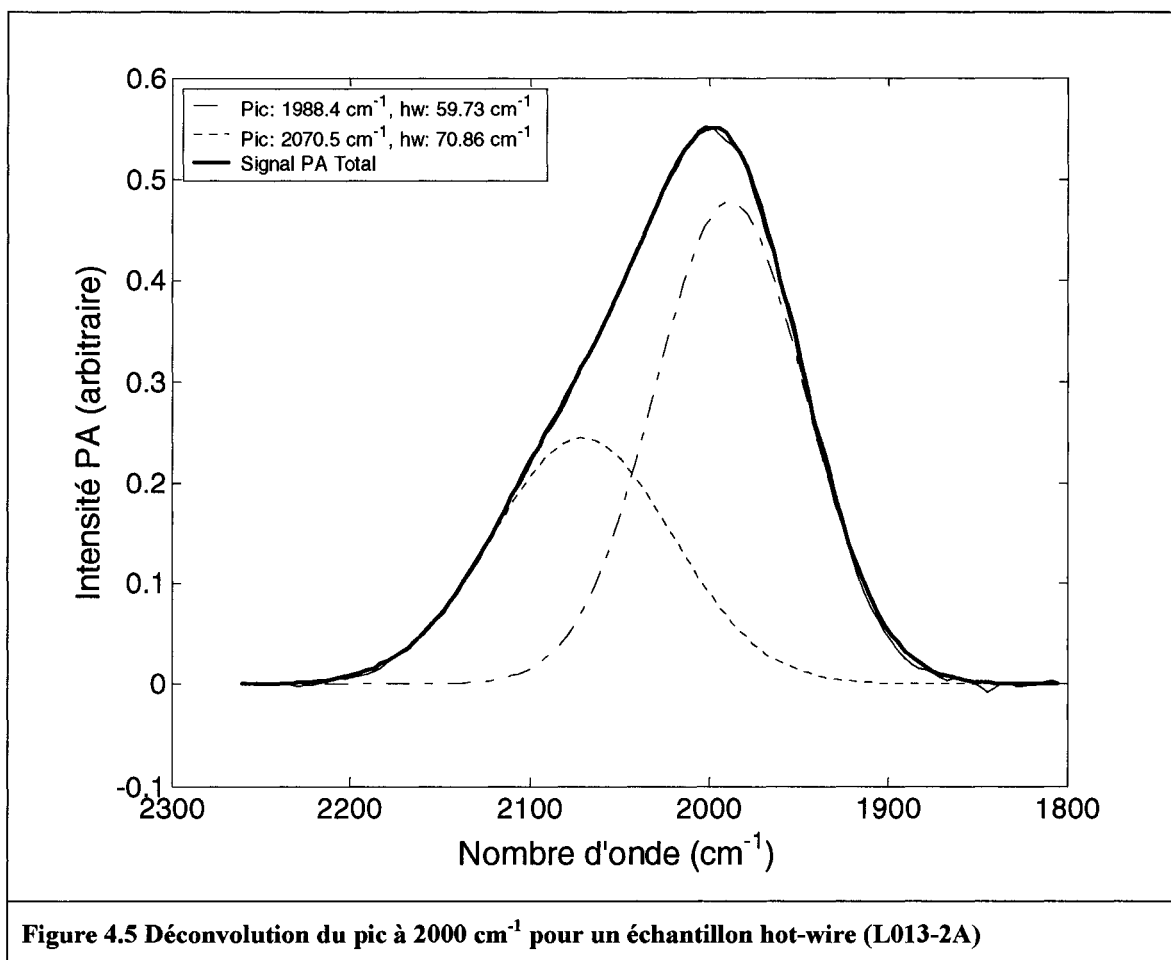
Dans la Figure 4.3, ci-dessus, quelques pics ont été identifiés. Le pic identifié Si-O-Si pourrait en fait correspondre à plusieurs types de liaisons Si-O-X, par exemple, Si-O₂ ou simplement Si-O. Le pic du Si-H (et Si-H₂) à 2000 cm⁻¹ est celui que nous avons étudié dans cette expérience.



Dans la Figure 4.4 on n'observe dans le spectre de phase qu'une différence notable, autour de 2000 cm^{-1} : le pic de phase du matériau glow-discharge est inversé par rapport au pic du matériau Hot-wire. Comme nous l'avons fait remarquer dans la section 3.3.5. , page 35, une aberration de calcul de phase peut causer cette inversion, dans le cas de pics relativement intenses.

4.2. Déconvolution du spectre PA pour matériau hot-wire

La Figure 4.5, ci-dessous, montre le résultat de la déconvolution des pics effectuée sur l'échantillon L013 (produit par hot-wire).



La première étape de calcul dans la déconvolution des pics a été la soustraction de la ligne de base (voir p. 46). Le calcul utilisé était une minimisation de la somme des carrés des différences entre les valeurs ajustées et le spectre pour chaque nombre d'onde. On supposait la présence de deux pics: les paramètres libres étaient la position, la largeur et la hauteur des pics. Les positions de départ étaient estimées visuellement à 1990 et 2050 cm^{-1} . Les résultats de la minimisation pour plusieurs échantillons sont indiqués dans les tableaux suivants:

Tableau 4.1 Caractéristiques des pics pour le matériau hot-wire L011-2H

Attribution du pic	Position (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Hauteur (relative)
Si-H	1985.5	55.9	1
Si-H ₂	2050.0	76.8	0.47

Tableau 4.2 Caractéristiques des pics pour le matériau hot-wire L012-2A

Attribution du pic	Position (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Hauteur (relative)
Si-H	1985.7	54.2	1
Si-H ₂	2046.4	76.1	0.46

Tableau 4.3 Caractéristiques des pics pour le matériau hot-wire L013-2A

Attribution du pic	Position (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Hauteur (relative)
Si-H	1988.4	59.7	1
Si-H ₂	2070.5	70.9	0.51

Tableau 4.4 Caractéristiques des pics pour le matériau hot-wire L014-2A

Attribution du pic	Position (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Hauteur (relative)
Si-H	1986.5	57.2	1
Si-H ₂	2068.6	68.8	0.50

La position et la largeur du pic Si-H ne montrent pas de variation très significative d'un échantillon à l'autre. On observe une plus grande plage de valeurs pour la position du pic de Si-H₂, allant de 2046 à 2070 cm^{-1} ; la largeur varie également de 68.8 à 76.8 cm^{-1} . En effet, puisque le deuxième pic est d'une hauteur faible et est convolué avec le premier, l'optimisation de la position est inexacte. Une variation faible de la forme ou dans le choix de la ligne de base va affecter la position et la largeur de ce pic de façon significative. Une fois la position et largeur évaluées pour un échantillon il est raisonnable de garder ces valeurs pour toutes les mesures subséquentes sur cet échantillon.

4.3. Déconvolution du spectre PA pour matériau glow-discharge

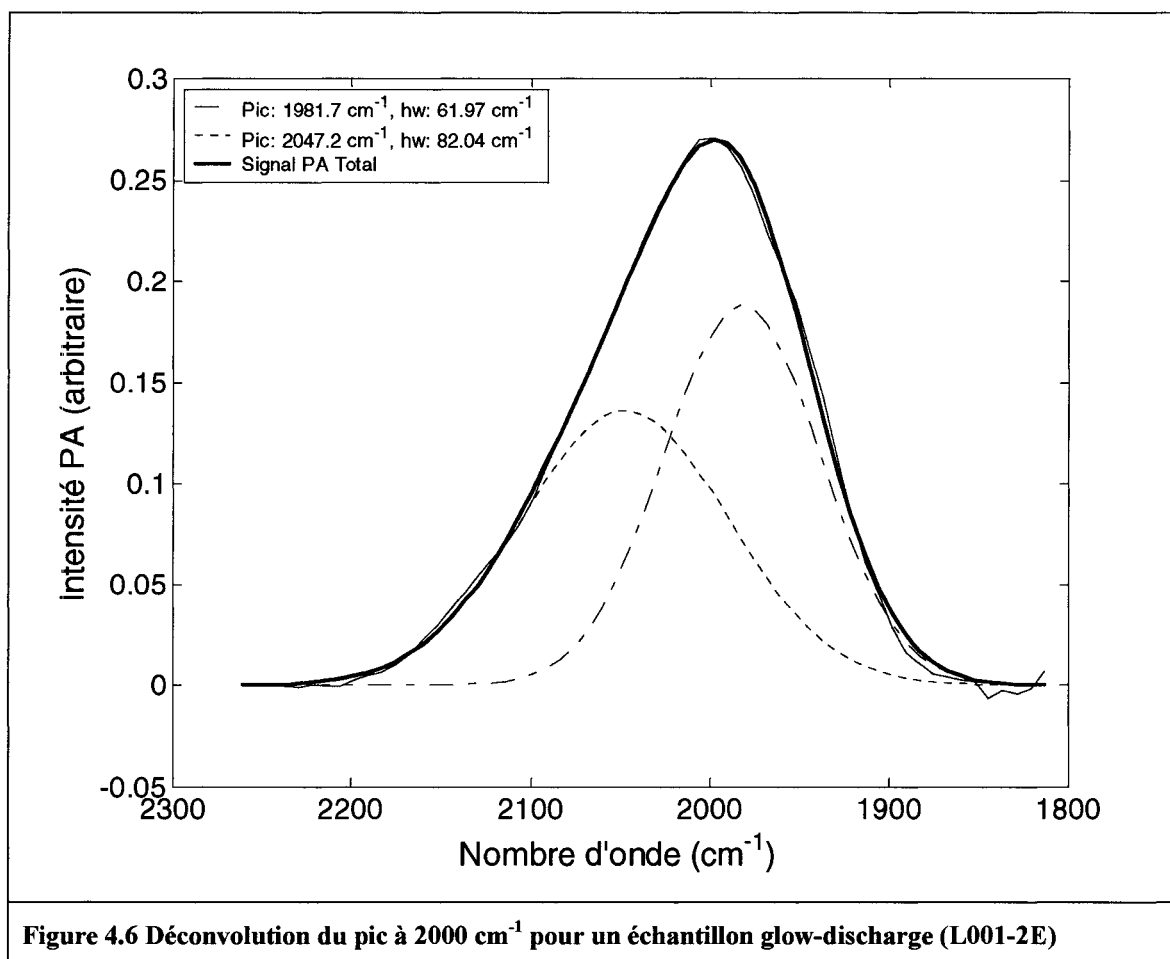


Figure 4.6 Déconvolution du pic à 2000 cm^{-1} pour un échantillon glow-discharge (L001-2E)

La déconvolution affichée dans la Figure 4.6, ci-dessus, a été effectuée de la même façon que dans le cas du matériau hot-wire mais les caractéristiques des pics sont différentes puisque l'échantillon L001 est produit par glow-discharge. Le résultat de la minimisation sur L001 et L002 sont indiqués dans les tableaux suivants:

Tableau 4.5 Caractéristiques des pics pour le matériau glow-discharge L001-2D

Attribution du pic	Position (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Hauteur (relative)
Si-H	1981.7	62.0	1
Si-H ₂	2047.2	82.0	0.72

Tableau 4.6 Caractéristiques des pics pour le matériau glow-discharge L002-2B

Attribution du pic	Position (cm^{-1})	Largeur (cm^{-1})	Hauteur (relative)
Si-H	1973.8	62.5	1
Si-H ₂	2053.3	76.1	0.83

On observe deux différences importantes entre les pics du matériau hot-wire et les pics du matériau glow-discharge:

4.3.1. Déplacement et élargissement des pics

La position des pics est légèrement différente. Le pic Si-H est à un nombre d'onde de 5 à 12 cm^{-1} plus faible pour le matériau glow-discharge que le matériau hot-wire. La variabilité de l'ajustement de la position pour le matériau hot-wire est seulement de 3 cm^{-1} , ainsi on peut affirmer que les positions calculées pour le matériau glow-discharge, c'est-à-dire 1981.7 et 1973.8 cm^{-1} , sont significativement différentes.

La position du pic Si-H₂ varie beaucoup dans les deux types d'échantillon – en effet, puisqu'il s'agit d'un pic faible à proximité d'un pic large, une grande variation de la position calculée peut être obtenue si il y a une faible variation de la forme de la courbe. Pour le matériau hot-wire, une plage allant de 2046 à 2070 cm^{-1} est couverte, tandis que dans le cas du matériau glow-discharge le pic de Si-H₂ se trouve près de 2050 cm^{-1} . Vu la grande variabilité des mesures et l'incertitude sur l'ajustement de la position de ce pic, la différence dans la position du pic Si-H₂ n'est pas significative.

La largeur des pics est significativement plus grande dans le matériau glow-discharge. Ceci semble indiquer que la structure produite par cette méthode est plus désordonnée – c'est-à-dire que la distribution de longueurs et d'angles des liens est plus large que dans le matériau produit par hot-wire. Cet effet a été observé par Mahan et al.⁵³ qui a observé le spectre infrarouge à transmission d'échantillons produits par HWCVD dans plusieurs conditions. La Figure 4.7, ci-dessous, montre la position et la

largeur du pic Si-H selon la concentration atomique d'hydrogène dans le matériau produit. On remarque particulièrement que du a-Si:H à faible concentration d'hydrogène (donc, on peut supposer, plus ordonné) montre un pic de Si-H de moindre largeur. Ceci reflète la différence dans la structure du matériau.

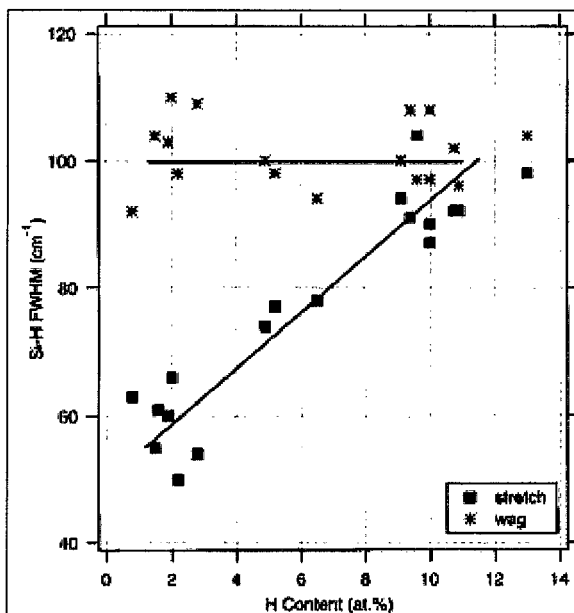


Figure 4.7 Élargissement des pics Si-H pour films HWCVD selon la concentration de H (Selon Mahan et al.⁵³)

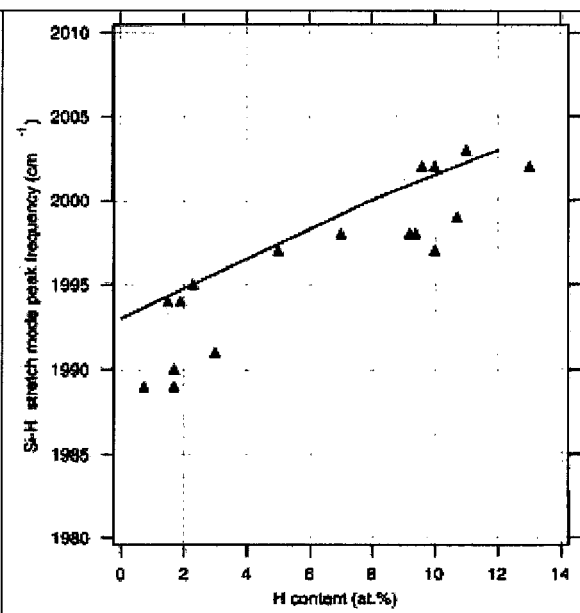


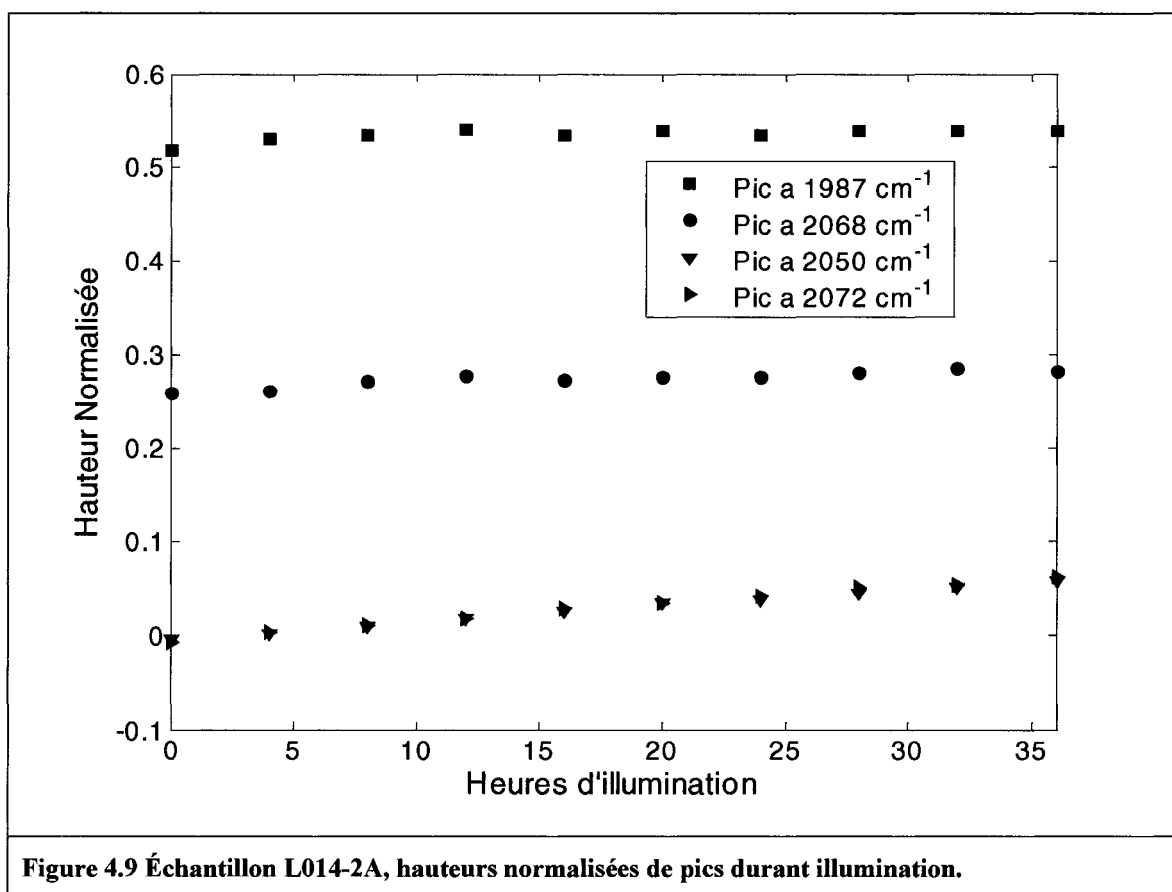
Figure 4.8 Position du pic Si-H pour films HWCVD selon la concentration de H (Selon Mahan et al.⁵³)

Les auteurs ont également observé une variation de la largeur après recuits à haute température (plus de 400°C); et un élargissement similaire dans le spectre de diffraction des rayons X avec l'augmentation de la concentration d'hydrogène dans le matériau.

4.4. Évolution du spectre IR sous illumination, matériau hot-wire

Plusieurs illuminations suivies de mesures ont été effectuées sur le matériau hot-wire. Nous allons observer par exemple celle effectuée sur l'échantillon L014-2A – produit par hot-wire aux laboratoires NREL. L'épaisseur de la couche produite était de 776 nm et le matériau comportait une concentration d'hydrogène de 5.46% at. Par la suite nous verrons des mesures similaires effectuées sur les échantillons L013-2A, L012-2A et L011-2H.

4.4.1. Hauteurs normalisées

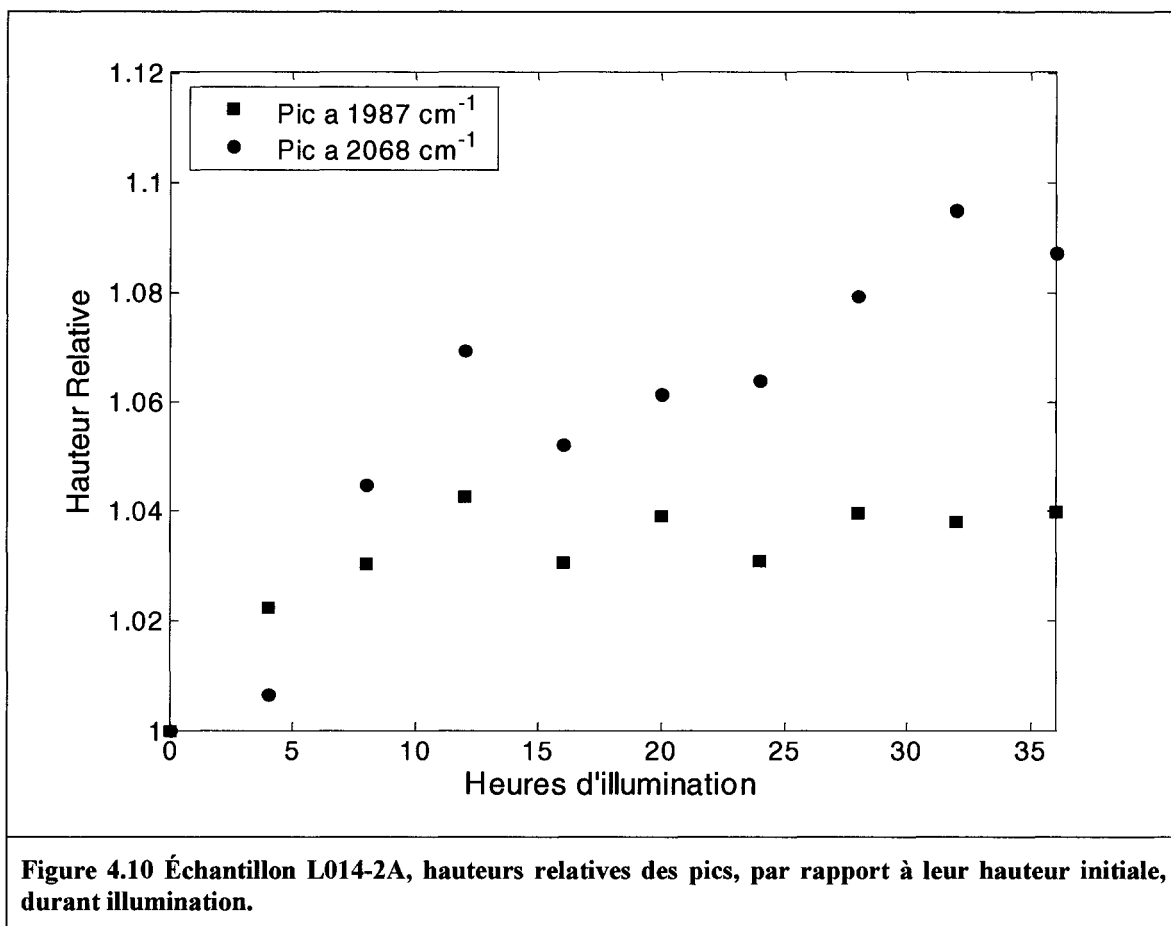


La Figure 4.9, ci-dessus, montre le résultat de la normalisation de la hauteur des pics par rapport à la hauteur du pic à 2900 cm^{-1} . On observe notamment que malgré un

nettoyage complet de la cellule photoacoustique (acétone, isopropanol, eau distillée et bain ultrasonique) les pics de contaminants sont réapparues après quelques heures (voir 3.4.2.

Pics de contaminants, page 37).

4.4.2. Hauteurs relatives

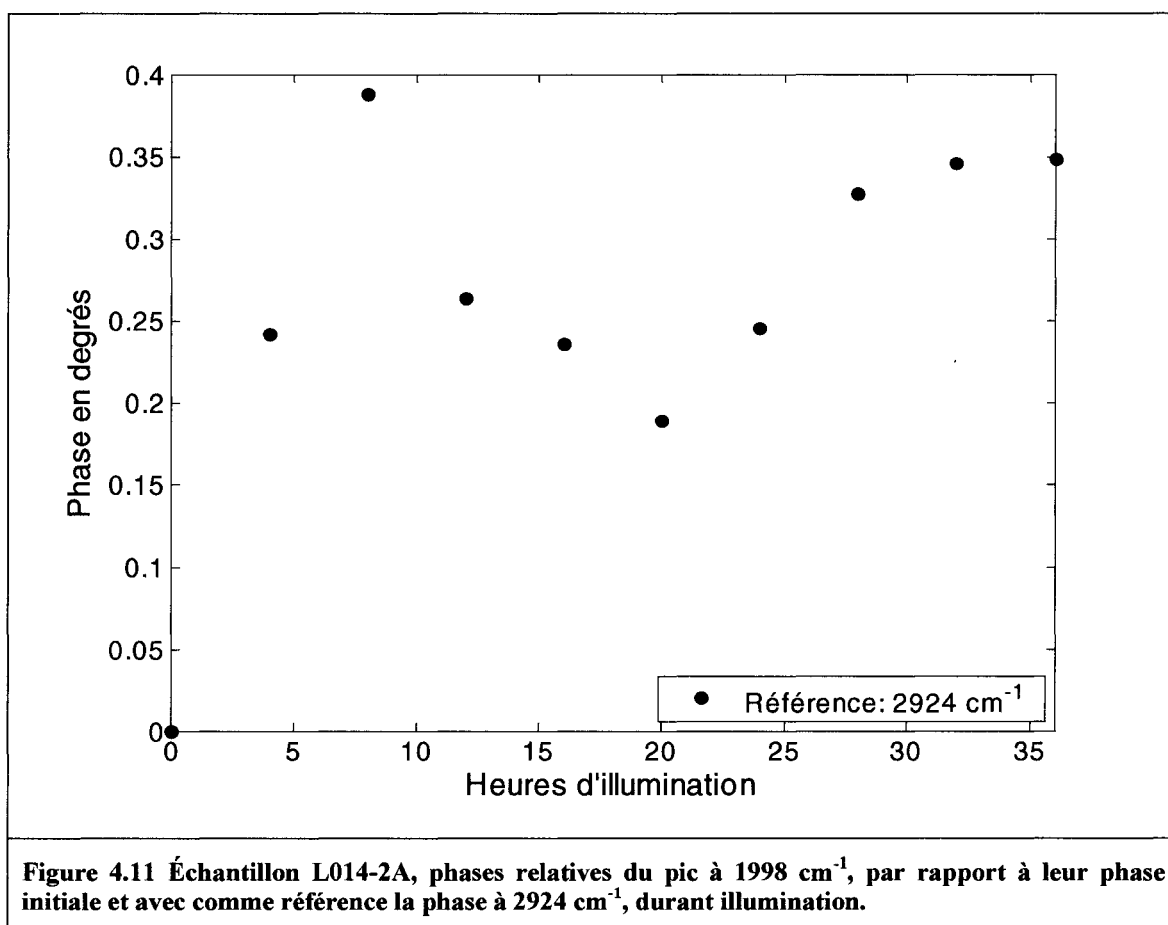


La Figure 4.10, ci-dessus, montre la hauteur des pics relative à la hauteur de ceux-ci durant la première mesure (aucune illumination). On observe une augmentation de 3% de l'intensité du pic à 1987 cm⁻¹ correspondant au lien Si-H. Le pic du lien Si-H₂ augmente également. Malheureusement, les pics de contaminants étant situés exactement à la même position que le pic étudié, il est très difficile de dire si l'augmentation est réelle ou si elle est en fait un artéfact causé par l'ajustement des pics. En effet, le calcul effectué tente de mesurer la hauteur des pics de contaminants et ainsi les soustraire mais il est facile d'imaginer qu'il y resterait une répercussion sur la hauteur du pic Si-H₂,

puisque l'augmentation des contaminants est si grande est la variation possible du pic Si-H₂ n'est que de quelques pourcents.

Le pic Si-H étant plus intense on obtient une mesure plus précise de sa hauteur – avec une variation d'une mesure à l'autre de l'ordre de 1%. Le pic Si-H₂, puisqu'il est moins intense et superposé à deux autres pics, montre une variation beaucoup plus grande.

4.4.3. Variation de phase



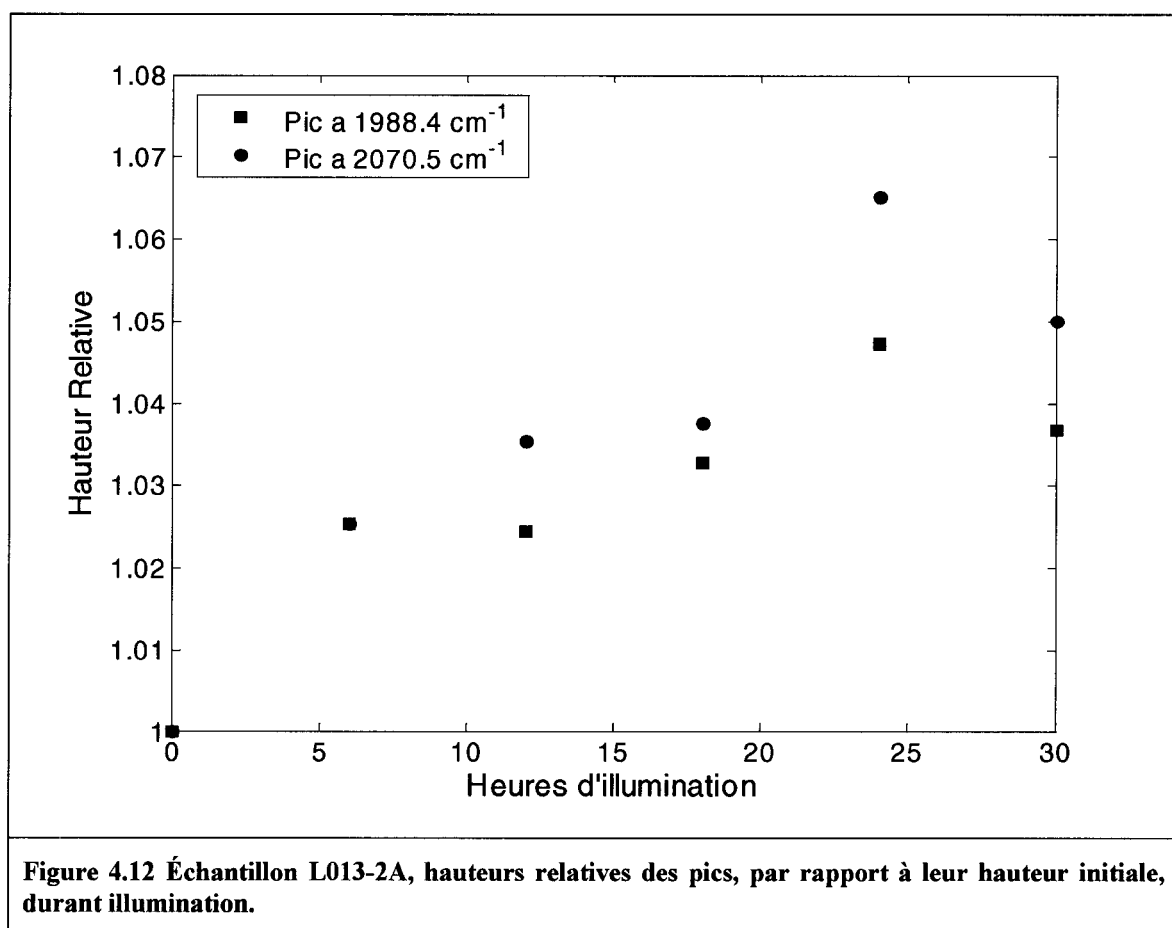
Nous observons dans la Figure 4.11 seulement la phase du signal photoacoustique au maximum global de la convolution des pics Si-H et Si-H₂, dont la position correspond à 1998 cm⁻¹. Il n'a pas été possible de mesurer la phase séparément des deux

pics puisque ceux-ci sont convolués; il n'est pas possible de déconvoluer un spectre de phase de la même façon qu'on peut séparer deux pics dans le spectre d'intensité.

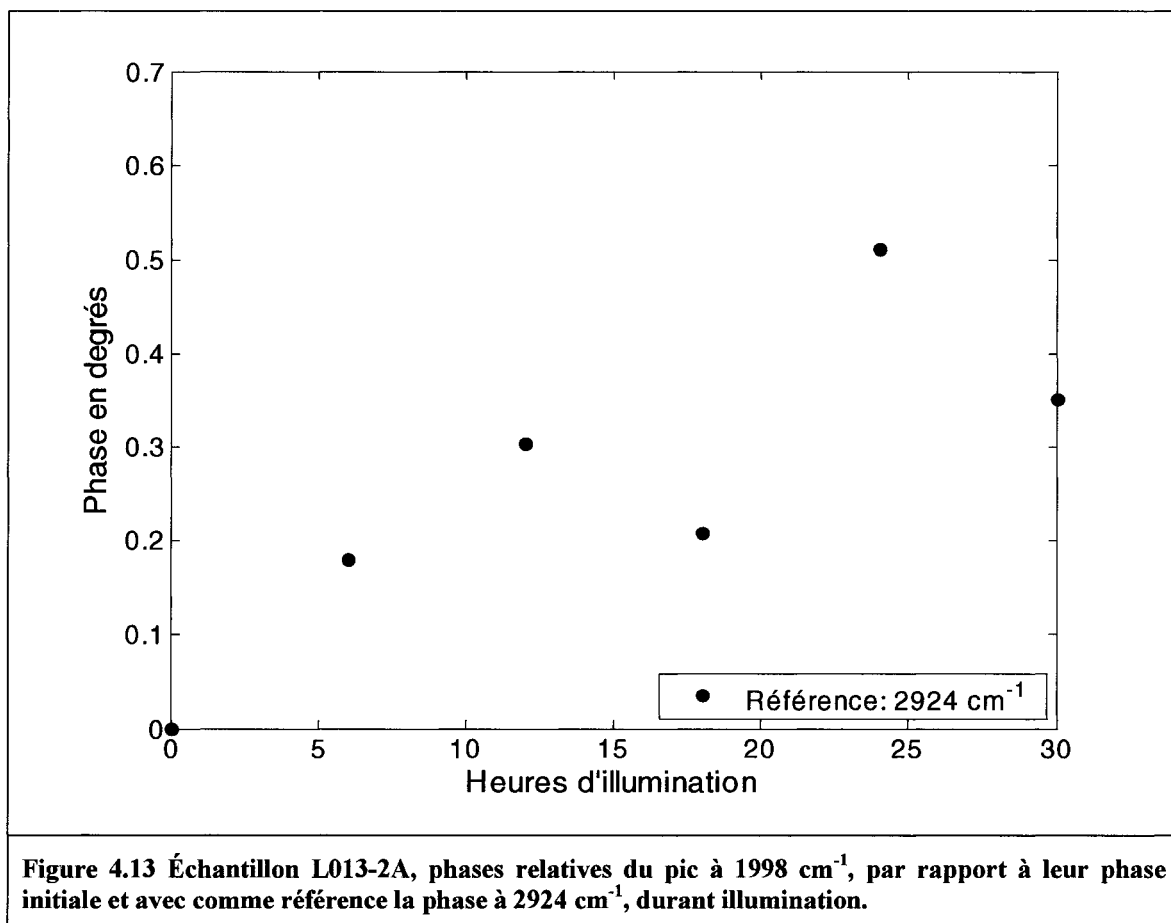
Comme référence, nous avons pris le maximum du pic situé à 2924 cm^{-1} , étant un pic assez intense et donc sa phase était bien reproductible. Ce pic correspond aux liens C-H, dont la source est possiblement une contamination d'hydrocarbures sur la fenêtre de la cellule photoacoustique. Cette référence était nécessaire mais malheureusement rien n'indique que la variation de la différence de phase est significative, puisque la phase des deux pics variait dans le temps. Plusieurs facteurs pouvaient influencer ces variations, dont la température, la composition du gaz dans la cellule, une variation dans la source du pic à 2924 cm^{-1} , etc.

4.4.4. Échantillon hot-wire L013-2A

L'échantillon L013 a été produit par hot-wire aux laboratoires NREL. Ceux-ci ont mesuré une épaisseur de la couche de 644 nm et une concentration d'hydrogène de 6.08% at. dans le matériau produit. La Figure 4.12, ci-dessous, présente les hauteurs relatives des pics Si-H et Si-H₂ telles que mesurées par spectroscopie photoacoustique en mode step-scan DSP à une fréquence de 400 Hz, après plusieurs illuminations consécutives de 6 heures.

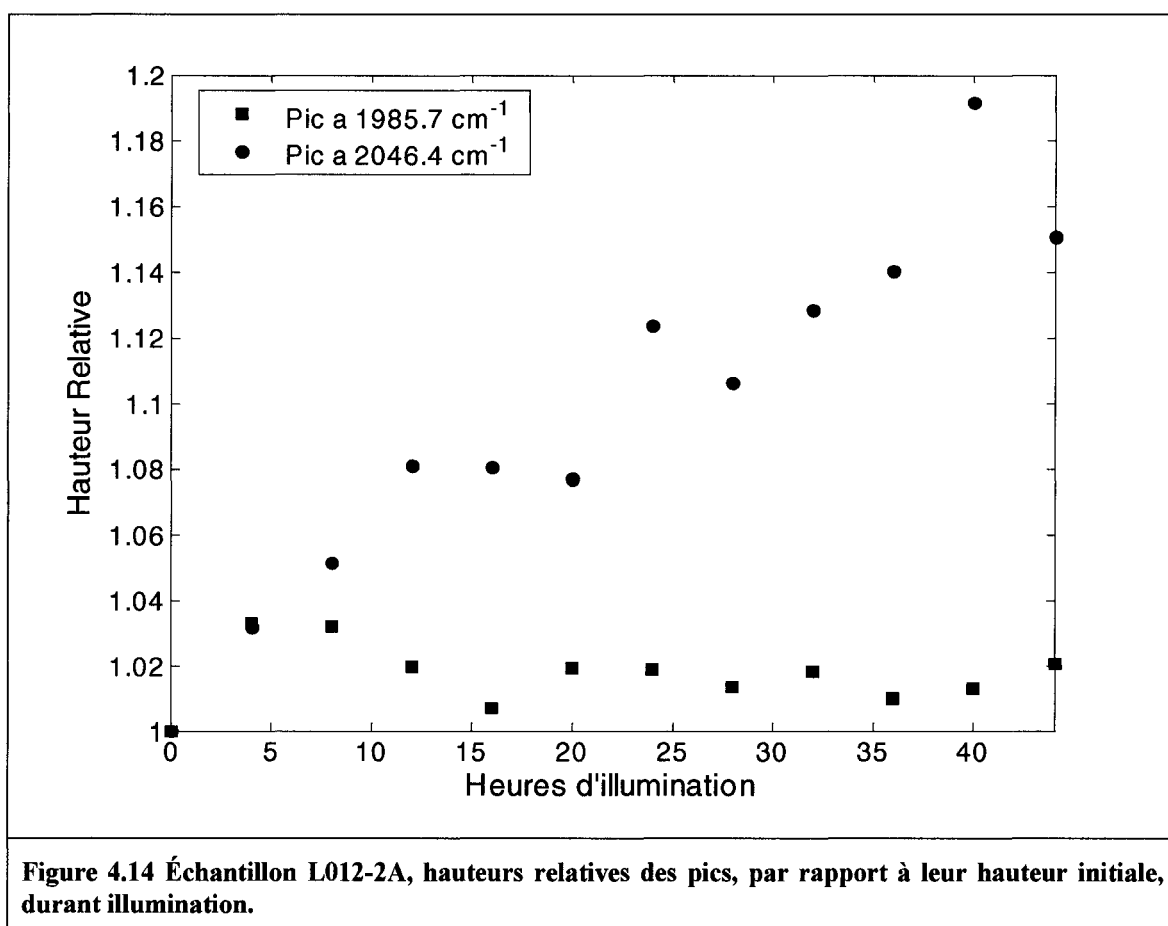


La Figure 4.13, ci-dessous, présente la phase relative du pic à 1998 cm^{-1} durant ces mêmes mesures, en prenant comme référence la phase du pic à 2924 cm^{-1} .

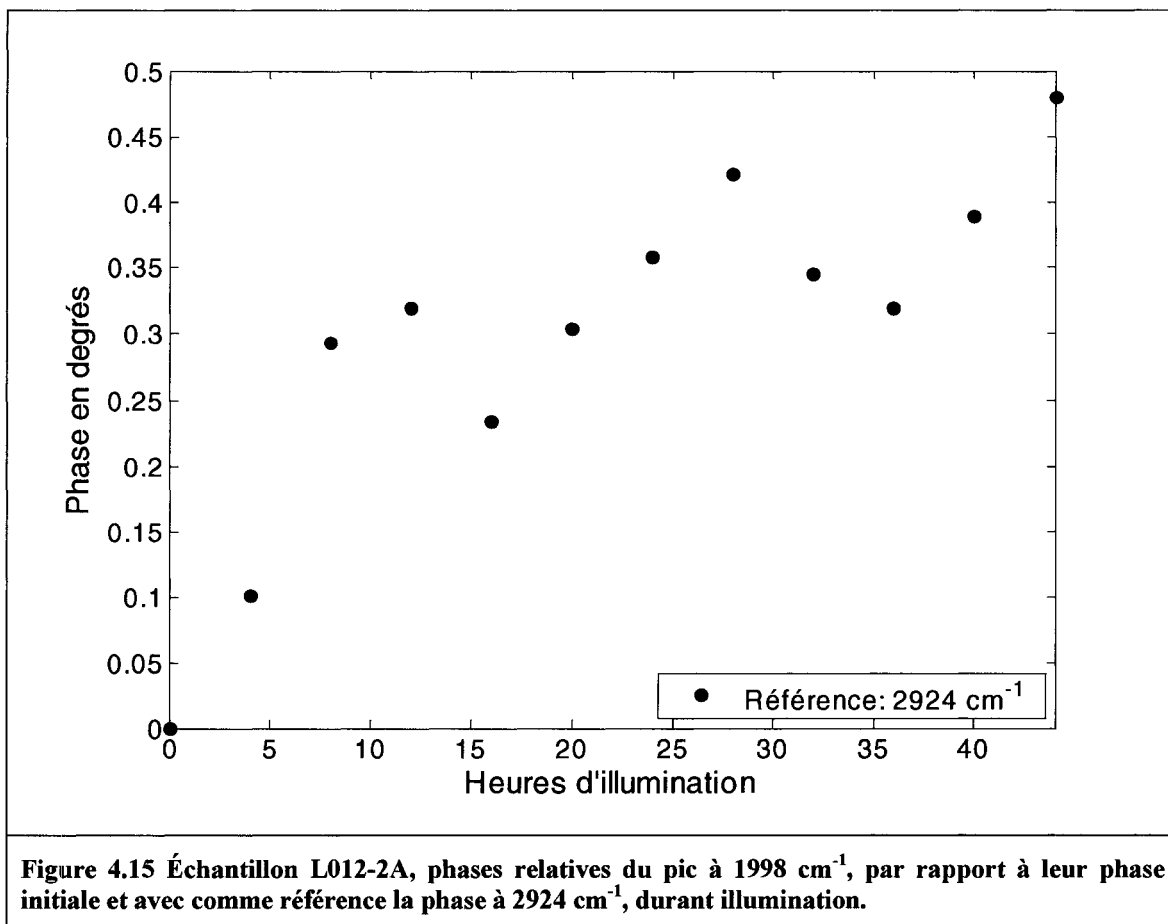


4.4.5. Échantillon hot-wire L012-2A

L'échantillon L012 a été produit par hot-wire aux laboratoires NREL, avec une température de substrat de 330°C. Ceux-ci ont mesuré une épaisseur de la couche de 785 nm et une concentration d'hydrogène de 4.33% at. dans le matériau produit. La Figure 4.14, ci-dessous, présente les hauteurs relatives des pics Si-H et Si-H₂ telles que mesurés par spectroscopie photoacoustique en mode step-scan DSP à une fréquence de 400 Hz, après plusieurs illuminations consécutives de 4 heures.

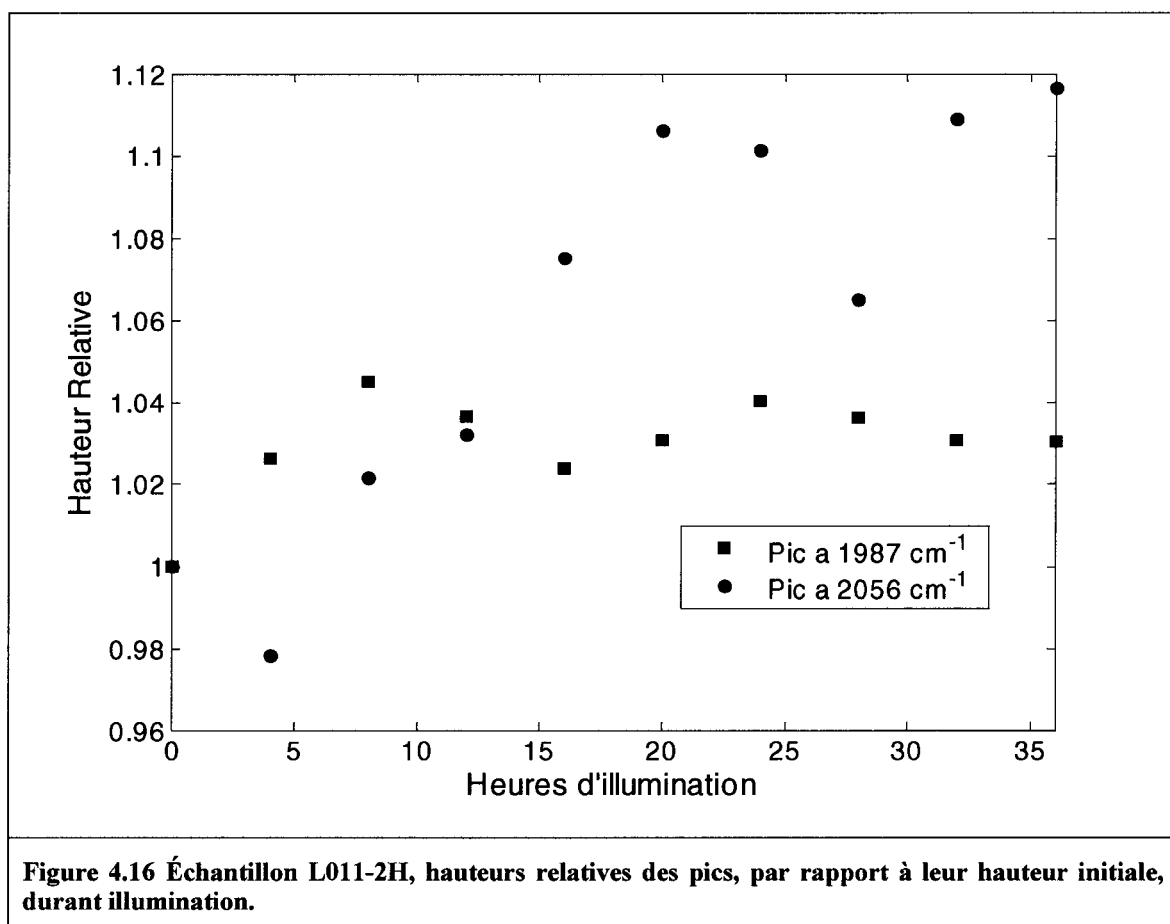


La Figure 4.15, ci-dessous, présente la phase relative du pic à 1998 cm^{-1} durant ces mêmes mesures, en prenant comme référence la phase du pic à 2924 cm^{-1} .

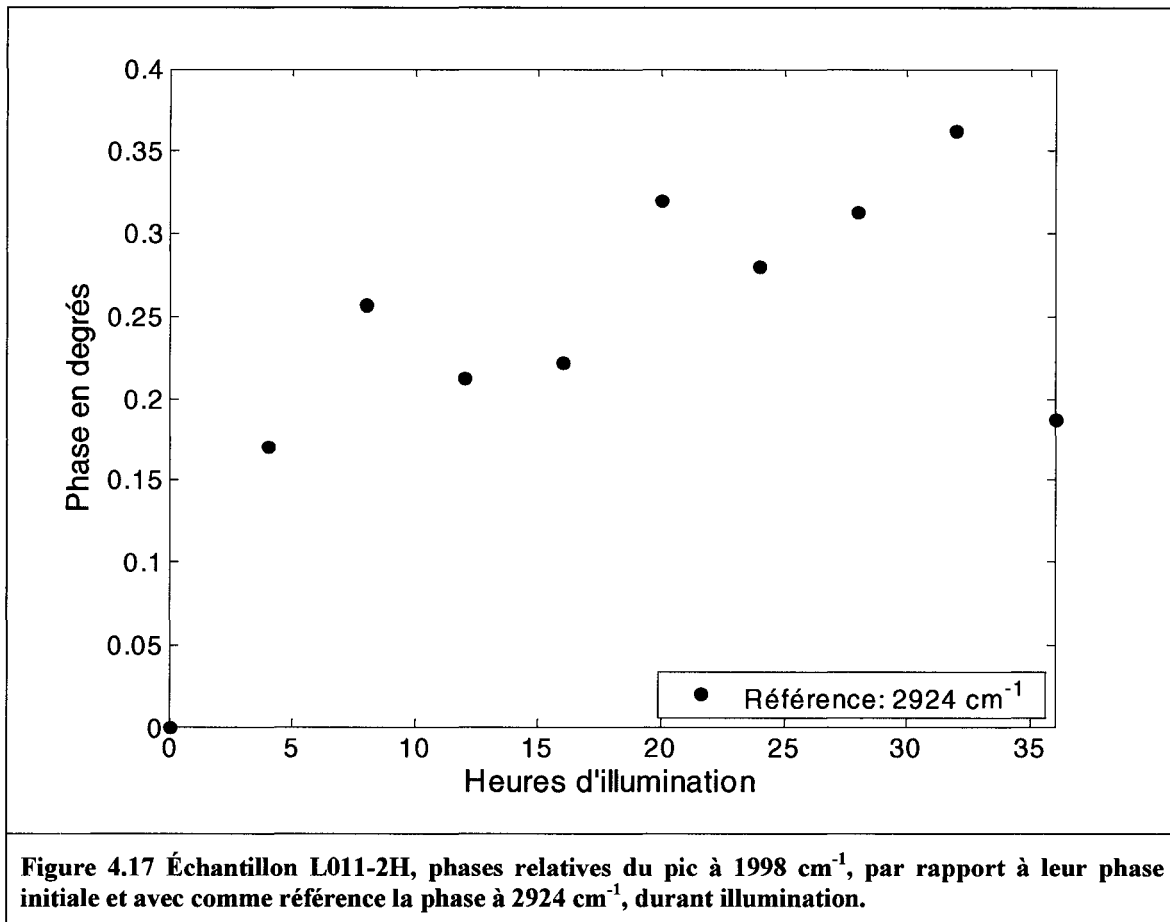


4.4.6. Échantillon hot-wire L011-2H

L'échantillon L011 a été produit par hot-wire aux laboratoires NREL, avec une température de substrat de 330°C. Ceux-ci ont mesuré une épaisseur de la couche de 680 nm et une concentration d'hydrogène de 4.71% at. dans le matériau produit. La Figure 4.16, ci-dessous, présente les hauteurs relatives des pics Si-H et Si-H₂ telles que mesurés par spectroscopie photoacoustique en mode step-scan DSP à une fréquence de 400 Hz, après plusieurs illuminations consécutives de 4 heures.



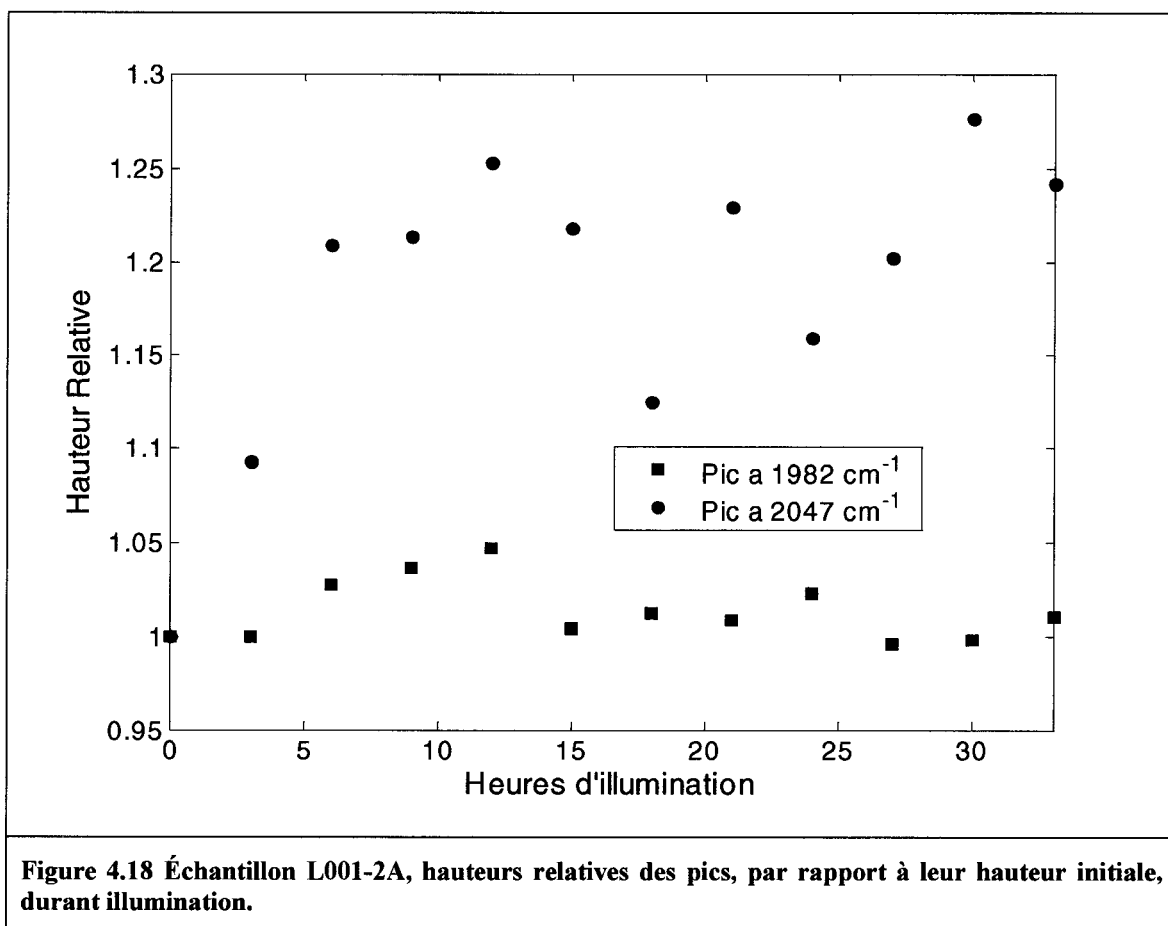
La Figure 4.17, ci-dessous, présente la phase relative du pic à 1998 cm^{-1} durant ces mêmes mesures, en prenant comme référence la phase du pic à 2924 cm^{-1} .



Nous observons une évolution semblable dans tous les échantillons: la hauteur du pic Si-H augmente de 2 à 4% dans les 10 premières heures; la hauteur du pic Si-H₂ est plus variable mais généralement augmente de 3 à 10%. La phase du pic à 1998 cm^{-1} augmente de 0.3 à 0.4 degrés environ sur les 10 premières heures.

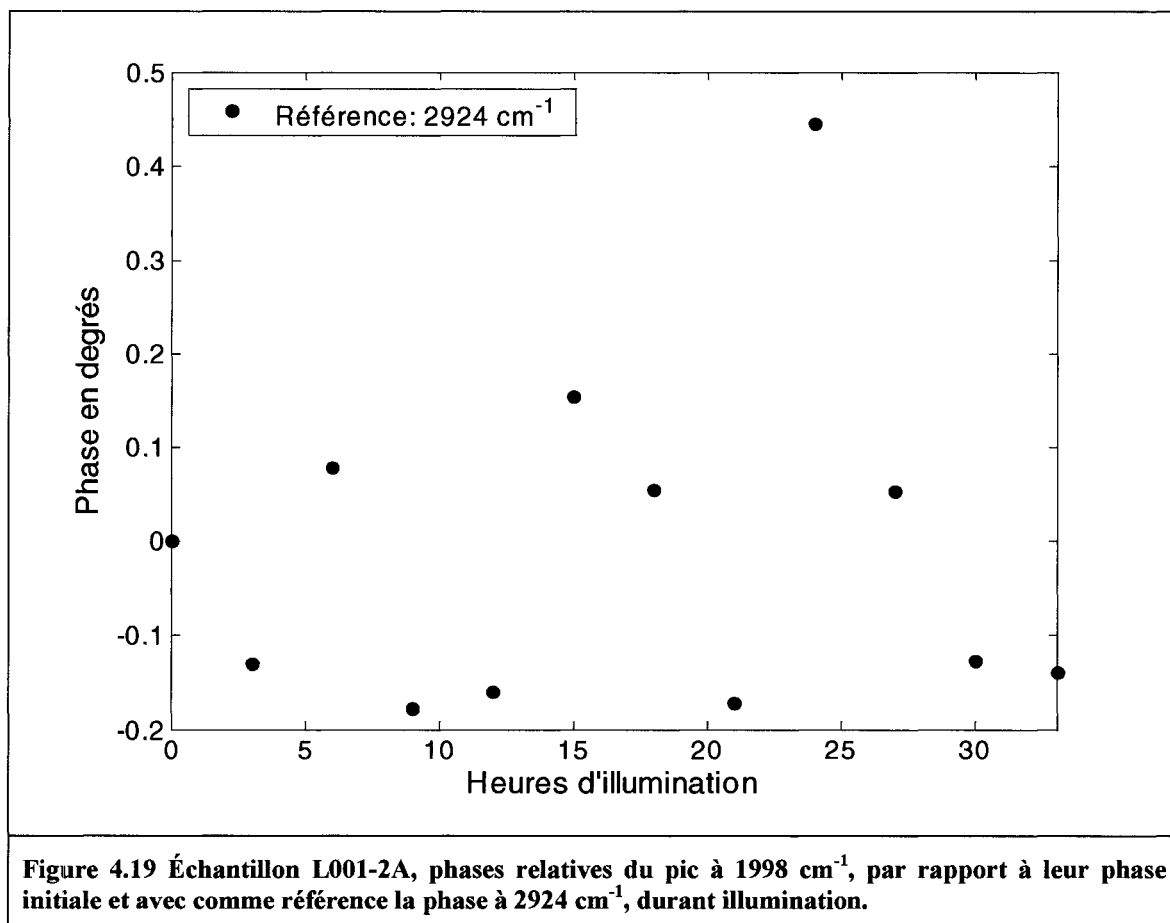
4.5. Évolution du spectre IR sous illumination, matériau glow-discharge

Pour des fins de comparaison nous avons effectué quelques mesures sur des échantillons de matériaux produits par PECVD, déposés sur substrats de silicium cristallin aux laboratoires NREL. L'échantillon L001 comporte une couche de 510 nm d'épaisseur.



L'évolution du pic Si-H est similaire entre le matériau hot-wire et glow-discharge. Durant cette série de mesures le pic de contaminant était particulièrement élevé – ainsi, et nous observons une augmentation du pic à 2047 cm^{-1} à cause de l'effet

du contaminant durant l'ajustement des pics gaussiens; cet effet paraît donc beaucoup plus important que dans les mesures sur matériau hot-wire.



La phase mesurée sur ce matériau est très peu reproductible et oscille grandement autour de la même valeur de base. Il n'est donc pas possible d'extraire de l'information supplémentaire de la phase ici, et ce, dans les matériaux hot-wire et glow-discharge.

4.6. Comparaison au calcul analytique

Pour déterminer quel modèle utiliser, il faut obtenir une valeur de longueur d'absorption optique et de diffusion thermique pour les deux couches du matériau. Le silicium cristallin possède une absorbance de $\beta_{c-Si} \approx 10 \text{ cm}^{-1} = 0.001 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$ (mesures effectuées par FTIR à transmission sur substrats de Si cristallins); tandis que le silicium amorphe a comme absorbance $\beta_{a-Si:H} \approx 1000 \text{ cm}^{-1} = 0.1 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$ selon Sheng⁵⁴. Ainsi, en 10 μm de a-Si:H le faisceau à 2000 cm^{-1} est absorbé jusqu'à ce que son intensité tombe à 1/e de la valeur initiale.

Nos mesures ont été effectuées à une fréquence de modulation de 400 Hz donne une profondeur d'échantillonnage de 38 μm dans le a-Si:H, et de 268 μm dans le silicium cristallin (voir Tableau 3.1, page 29). L'échantillon L011, par exemple, comporte une couche de a-Si:H de 679 nm d'épaisseur.

Nous nous situons donc dans un cas où la couche supérieure est thermiquement mince et optiquement presque transparente, tandis que la couche inférieure est thermiquement épaisse (le substrat faisant 500 μm). Nous utilisons donc le modèle 3 de Jiang⁴⁵ pour calculer la différence de phase théorique entre la région d'absorption du substrat (plus de 2100 cm^{-1}) et le pic d'absorption (2000 cm^{-1}):

$$\Delta\Phi_{2,1} = \frac{\pi}{2} + \frac{d_1}{\mu_1} - \tan^{-1}(\beta_2\mu_2 + 1)$$

$$\Delta\Phi_{2,1} = \frac{\pi}{2} + \frac{0.68}{38} - \tan^{-1}(0.001 \cdot 268 + 1)$$

$$\Delta\Phi_{2,1} = 0.68 = 39.2^\circ$$

Sur la Figure 4.4, page 54, nous n'observons qu'une variation de 20° . Il faut noter que le calcul est sensible à la valeur de l'absorbance du substrat, qui n'est connue qu'approximativement. Il suffit que β_{c-Si} soit 70 cm^{-1} pour que $\Delta\Phi_{2,1}$ soit 20° , en conservant les autres paramètres. De plus, la valeur de phase hors-pic donnée par le spectromètre est peu fiable vu le faible signal. En effet, le calcul de phase implique la division du signal

en phase par celui en quadrature, et la division de deux signaux faibles induit une très grande erreur relative.

Fait à noter, la valeur de l'absorbance de la couche de a-Si:H n'apparaît pas dans le calcul – ceci est dû au fait que nous sommes en situation de couche thermiquement et optiquement mince. Il s'agit ici d'un cas limite, en réalité la différence de phase sera très peu sensible à un changement de l'absorbance du pic à 2000 cm^{-1} et ne permettra pas d'obtenir plus d'information que l'intensité du pic.

4.7. Améliorations possibles des mesures photoacoustiques

Il n'a pas été possible de déterminer si la modification dans le spectre infrarouge provenait de la surface ou du volume – en effet, la vitesse de balayage maximale possible limite la détection à une couche d'épaisseur comparable à la couche.

Un spectromètre photoacoustique à plus haute vitesse permettrait d'observer la surface seule. Il serait difficile d'effectuer des mesures de modulation de phase à haute fréquence puisqu'il est nécessaire de déplacer physiquement un miroir à cette fréquence. On pourrait par contre utiliser par exemple un laser accordable pulsé. La profondeur d'échantillonnage serait alors facilement calculée par les équations suivantes:

$$a = \left(\frac{\omega}{2\alpha} \right)^{1/2}$$

$$\omega = 2\pi f$$

$$\mu = \frac{1}{a} = \left(\frac{2\alpha}{\omega} \right)^{1/2}$$

Tableau 4.7 Profondeur d'échantillonnage dans silicium amorphe hydrogéné selon la fréquence de modulation photoacoustique

Fréquence de modulation (kHz)	Profondeur d'échantillonnage dans a-Si:H (μm)
0.4	8.92
0.8	6.31
1	5.64
2	3.99
5	2.52
10	1.78
50	0.80
100	0.56
500	0.25
1000	0.18

Ainsi, à une fréquence de modulation de l'ordre de 50 kHz, la profondeur d'échantillonnage s'approche de l'épaisseur d'une couche typique de a-Si:H déposée sur substrat de silicium cristallin. L'information de phase obtenue à une telle vitesse serait beaucoup plus significative et plus reproductible. À des vitesses supérieures la profondeur échantillonnée sera inférieure à l'épaisseur de la couche et il serait donc possible d'observer seulement les liens près de la surface.

Bien sûr, une cellule photoacoustique comportant un microphone sensible à ces hautes fréquences serait nécessaire. De plus, le signal mesurable serait d'autant plus faible que la profondeur d'échantillonnage est petite. Idéalement, il serait possible de moduler le laser à une fréquence de l'ordre du MHz, donnant un contrôle inégalé sur l'épaisseur échantillonnée de la couche.

4.8. Conclusions

Nous avons donc vu par nos mesures photoacoustiques que l'intensité du pic Si-H d'une couche de silicium amorphe hydrogéné augmente de 2 à 5% après plusieurs heures d'illumination. Cette augmentation indique qu'il se produit probablement une reconfiguration de la structure du matériau lors de l'illumination. Le modèle de collision d'hydrogène de Branz⁴⁰ repose sur la diffusion de l'hydrogène dans le matériau. On peut imaginer, par exemple, qu'un atome d'hydrogène contenu dans la surface d'un microvide (région en forme de sphère comportant plusieurs liens Si-H₂) diffuse vers le reste du volume du matériau, ce qui donnerait en conséquence deux liens Si-H à partir d'un lien Si-H₂. Avec une concentration de l'ordre de 10% d'hydrogène, une variation d'aussi peu que 1% sur le nombre de liens Si-H correspond à un changement sur 1000 atomes (soit une densité de changement d'environ 10^{19} cm^{-3}). Ceci est de l'ordre de 100 fois plus grand que le nombre de défauts liens pendants qu'on observe lors de la saturation de l'effet SW.

Sheng et al.⁵⁴ ont observé par une technique de spectroscopie infrarouge différentielle une augmentation de la hauteur du pic à 2000 cm^{-1} de l'ordre de 2% après plusieurs heures d'illumination, ce qui correspond bien à nos observations. Des résultats qualitativement similaires sont également rapportés par Kong et al.²⁷ Contrairement à nos expériences, Sheng et al. ont observé une irréversibilité: un recuit ne réduisait pas la hauteur du pic, mais l'augmentait. Un facteur possible serait que leur illumination était de beaucoup plus longue durée (310 heures).

Nous avons également observé une augmentation du pic Si-H₂ que nous ne pouvions pas définitivement séparer des pics de contaminants qui lui était superposés – le véritable changement de la hauteur du pic est donc inconnu. Les spectres de phase obtenus en mode step-scan DSP n'étaient pas suffisamment reproductibles pour permettre d'extraire de l'information supplémentaire. Seule une vitesse de balayage grandement supérieure au maximum atteignable par l'appareil pourrait permettre d'obtenir de l'information utile des spectres de phases, en observant une couche d'épaisseur plus mince.

Chapitre 5. Mesures des énergies d'activation de la conductivité du a-Si:H

La conductivité d'un semi-conducteur augmente avec sa température. En effet, l'agitation thermique due à une température plus élevée permet à un plus grand nombre d'électrons de demeurer dans la bande de conduction et ainsi augmenter la conductivité du matériau.

La mesure de l'énergie d'activation de la conductivité dans le noir du silicium amorphe hydrogéné permet de nous donner des indices sur la qualité du matériau. Par exemple, Staebler et Wronski⁹ observèrent le passage de E_a de 0.57 eV à 0.87 eV lorsque leur matériau avait été exposé à la lumière durant plusieurs heures.

5.1. Méthode de mesure

5.1.1. Équipement de mesure

Pour contrôler la température nous utilisons un cryostat CTI-Cryogenics qui permet d'atteindre une température minimale de l'ordre de 10°K. La résistance du a-Si:H à une telle température est beaucoup trop grande, et il faut donc se limiter à 220°K ou plus. La température maximale qu'on peut atteindre sans endommager l'appareil est de l'ordre de 320°K.

5.1.2. Dépôt d'électrodes

L'échantillon à mesurer est déposé sur la tête du cryostat. Une chambre cylindrique équipée de connecteurs BNC permet de faire un contact électrique tout en permettant l'évacuation d'air par la pompe à vide.

Des électrodes (voir Figure 5.1, ci-dessous) ont été déposées sur les échantillons de a-Si:H sur substrat de verre. Par photolithographie on obtient une couche de photorésine partout sur la surface sauf aux endroits où les électrodes se trouvent. Un masque optique donne la forme des électrodes. Le métal, d'une épaisseur de 200 nm, est déposé

par évaporation. Après le dépôt, on effectue le «lift-off» qui dissout la photorésine dans un bain d'acétone.

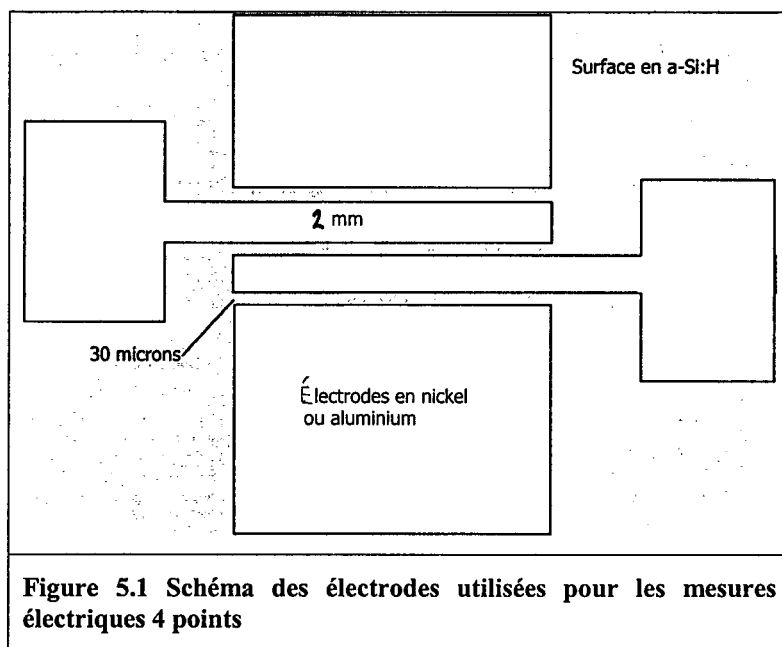
Les électrodes en nickel et en aluminium donnèrent de bon résultat avec une adhérence suffisante. Quelques dépôts en chrome provoquèrent un délaminage de la couche due à des contraintes de surface trop grandes. L'observation au microscope des couches délaminées montra que la couche Si-Cr formait des rouleaux de rayon très faible (< 0.5 mm).

Le contact avec les électrodes a été fait en collant un fil électrique avec de l'époxy conducteur à la surface de l'électrode. La résistance de contact était négligeable dans ce cas. Toutefois, la force mécanique du contact était généralement assez faible, et la différence d'expansion thermique lors des recuits et particulièrement des mesures à basse température causait la rupture de plusieurs contacts. L'espacement entre les électrodes était de $30\text{ }\mu\text{m}$ et $100\text{ }\mu\text{m}$.

Une autre technique essayée pour faire les contacts était d'appuyer la pointe d'un fil métallique directement sur l'électrode. Pour garder une pression nous avons utilisé un petit poids et nous avons courbé le fil. Le contact était généralement assez bon, mais nécessitait occasionnellement de replacer les contacts après des mesures à plusieurs températures. Cette manœuvre endommageait l'électrode. Un système de pointes à ressort, comme les sondes 4-points, aurait été avantageux mais l'espace intérieur était insuffisant.

Les mesures étaient effectuées avec un électromètre Keithley 619 pour mesurer le courant et une source de tension programmable Keithley 2400. À cause de la difficulté d'obtenir 4 contacts (au moins un des contacts cassait lors du refroidissement) la plupart des mesures ont été effectuées avec seulement deux points. Les quelques mesures réussies en 4 points correspondaient assez bien avec les mesures deux points ce qui indique que la résistance de contact des électrodes était négligeable vs la véritable résistance de l'échantillon. Il s'agit d'une proposition raisonnable considérant que les résistances mesurées dépassaient $10^{10}\text{ }\Omega$.

Des courbes de V vs I ont été obtenues en variant le voltage graduellement. Le voltage maximal était généralement en bas de 30 V, donnant un champ électrique de 3000 V/cm ou moins (pour un espacement de 100 μm). Aux températures plus élevées (et donc résistances plus faibles) le voltage maximal était diminué encore pour garder un courant faible, généralement sous 10 pA.



5.1.3. Illumination

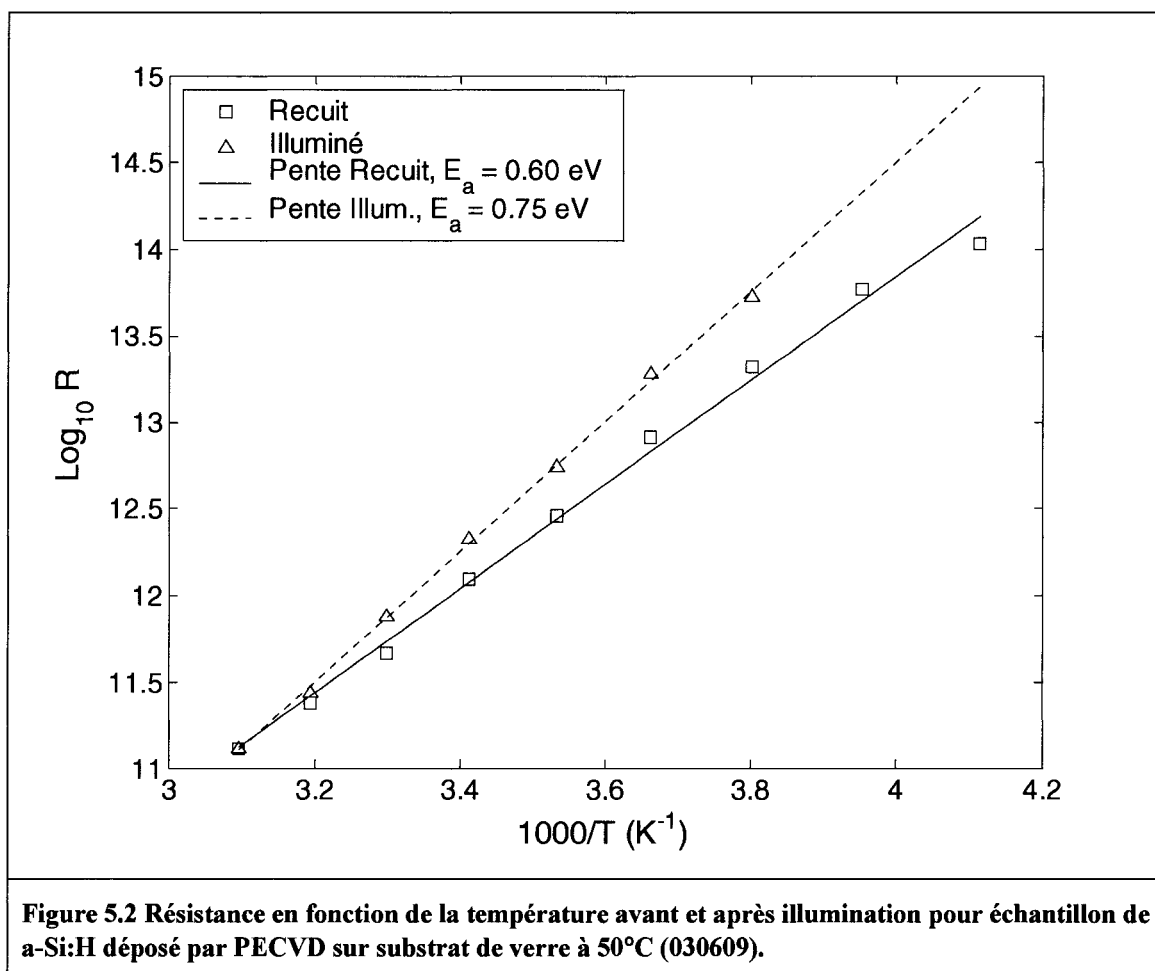
Une source de lumière blanche est nécessaire pour causer l'effet Staebler-Wronski. La première source utilisée était une lampe halogène simple. La lumière produite par incandescence a une distribution spectrale acceptable mais contient également beaucoup d'infrarouge qui chauffent l'échantillon. La température pouvait monter à 40°C dans une chambre fermée.

La deuxième source utilisée était un simulateur solaire d'Oriel. Cette lampe reproduit fidèlement la lumière du soleil et est donc idéale pour effectuer l'illumination des échantillons. Ceux-ci chauffaient également moins qu'avec la lampe halogène (qui produisait plus d'infrarouges).

Le temps d'illumination allait d'une dizaine à une cinquantaine d'heures. Staebler et Wronski obtenaient généralement une grande diminution de la conductivité dans le noir après seulement 2 heures d'illumination (voir Figure 2.1, page 14); donc une illumination d'une dizaine d'heures semble être amplement suffisante.

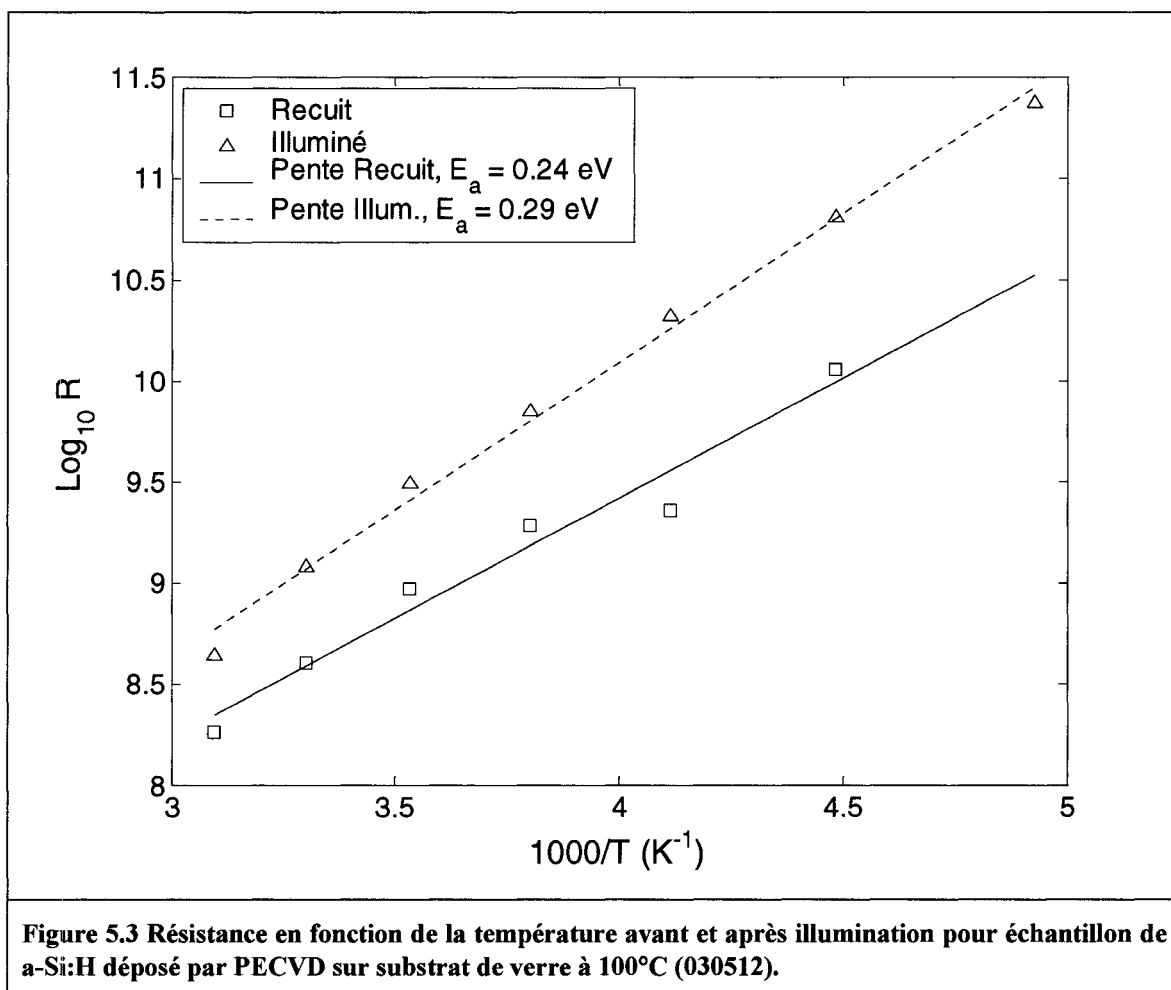
5.2. Résultats expérimentaux

La plupart des échantillons observés ont été déposés par Luke MacQueen par PECVD à une température de substrat variable. Voir 6.10. Dépôt du silicium amorphe hydrogéné sur nanocalorimètres, page 100, pour plus de détails sur le processus de dépôt.

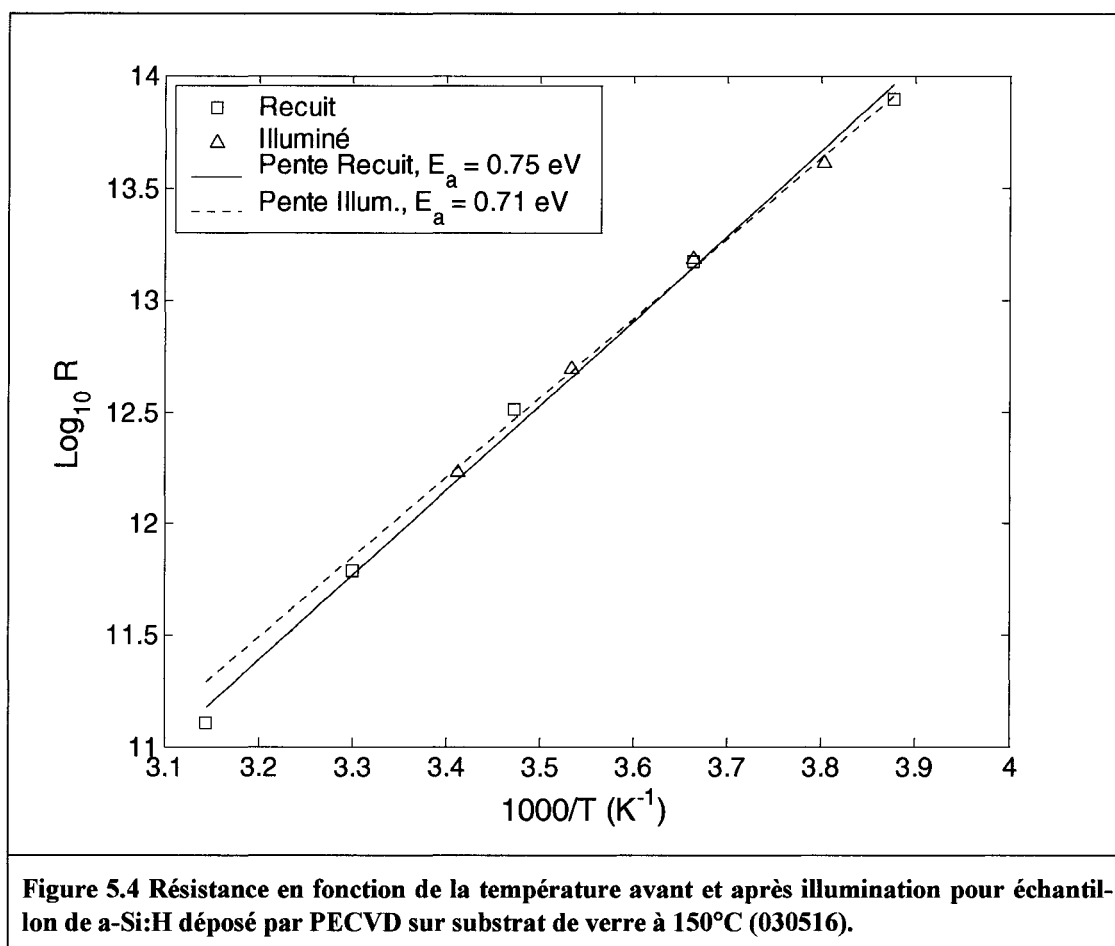


Dans la Figure 5.2 nous voyons l'effet important de l'illumination sur un matériau déposé sur substrat maintenu à une température de seulement 50°C. L'énergie d'activation de la conductivité dans le noir passe de 0.60 eV à 0.75 eV, une augmentation de

0.15 eV. Ceci est consistant avec l'effet Staebler-Wronski normalement observé⁹, ce qui indique que l'échantillon en question est bien amorphe et subit l'effet SW.



La Figure 5.3 montre l'effet de l'illumination sur un matériau déposé par PECVD sur un substrat à 100°C: une augmentation de 0.05 eV de l'énergie d'activation. L'effet SW dans ce matériau est moins important.



La Figure 5.4 montre que pour un matériau déposé sur un substrat à 150°C, l'effet SW est inexistant. En effet, l'énergie d'activation *baisse* de 0.04 eV. Toutefois, vu la difficulté d'effectuer des mesures de si haute résistance, on peut considérer que l'incertitude sur E_a est d'au moins 0.05 eV – et ainsi on doit prendre le E_a comme étant inchangé par l'illumination. Cet échantillon comporte une phase cristalline beaucoup plus importante et ainsi ne subit pas l'effet SW.

Ces mesures d'énergies d'activations nous indiquent qu'avec des conditions de pression et de flux gazeux identiques, il faut effectuer un dépôt par PECVD à une température de substrat proche de 50°C pour obtenir un matériau sensible à l'effet SW. Ce sont donc ces conditions que nous allons utiliser lors du dépôt sur nanocalorimètres.

Chapitre 6. Nanocalorimétrie

6.1. Motivation pour la nanocalorimétrie

La calorimétrie est une bonne méthode pour mesurer directement l'énergie produite pendant le recuit de défauts – et ainsi obtenir une mesure de l'énergie de formation de ceux-ci ainsi que de l'information supplémentaire sur la distribution en énergies d'activations. Par exemple, dans le cas du recuit de défauts bilacunes dans du silicium cristallin⁵⁵, on observe deux pics distincts plutôt qu'un, ce qui donne de l'information sur le processus de recuit des défauts.

Quelques études de calorimétrie différentielle ont été effectuées sur des échantillons de silicium amorphe hydrogéné^{56,57,58} dans lesquelles le matériau fraîchement déposé était transformé en poudre et placé dans un microcalorimètre standard pour effectuer le recuit. Les défauts présents durant le dépôt ainsi que l'évolution d'hydrogène sont accessibles par cette méthode. Également, Sridhar et al.⁵⁹ étudièrent la thermodynamique de l'évolution d'hydrogène dans le matériau par DSC et évaluèrent l'effet du dopage sur la cristallisation du matériau. Aucune de ces études n'ont tenté de mesurer directement le recuit des défauts causés uniquement par l'illumination.

Ainsi, une mesure directe du recuit des défauts métastables causés par la lumière dans le a-Si:H serait une nouvelle contribution à la connaissance sur le sujet. Cependant, la sensibilité de microcalorimètres standard est trop faible, alors il faudra utiliser la nouvelle technique de nanocalorimétrie, telle que décrite ci-dessous.

6.2. La Calorimétrie différentielle

La calorimétrie différentielle à balayage (*differential scanning calorimetry* ou DSC) est une technique de mesure souvent utilisée pour déterminer les chaleurs de réaction ou de changement de phases et les chaleurs spécifiques des matériaux. Les premiers instruments DSC ont été inventés par la compagnie Perkin-Elmer en 1964⁶⁰. Des techniques similaires utilisant une puissance de chauffage constante mais mesurant

la différence de température existent depuis encore plus longtemps, ayant leur origine vers le milieu du 19^e siècle⁶¹.

Dans la calorimétrie différentielle à balayage deux porte-échantillons identiques contiennent l'échantillon observé et une référence. Chaque porte-échantillon contient une source de chaleur et une façon de mesurer la température dans la cellule (généralement par la résistance d'une bande de platine). Lors d'une mesure le DSC ajuste la puissance de chauffage continuellement pour avoir une différence nulle de température entre les échantillons. C'est cette différence de puissance de chauffage qui donne le signal, et qui correspond aux taux d'absorption de chaleur par l'échantillon (en milli- ou microwatts).

Deux échantillons de masses ou de chaleurs spécifiques différentes donneront un signal constant (positif si l'échantillon est plus massif ou a une plus grande chaleur spécifique.) Ce signal est appelé la ligne de base et est soustrait avant d'analyser les données. Des phénomènes thermiques tels un changement de phase ou le recuit de défauts vont être visibles sur la courbe comme des pics positifs si endothermiques, négatifs si exothermiques. L'aire de ces pics donne la chaleur totale absorbée ou produite durant le phénomène.

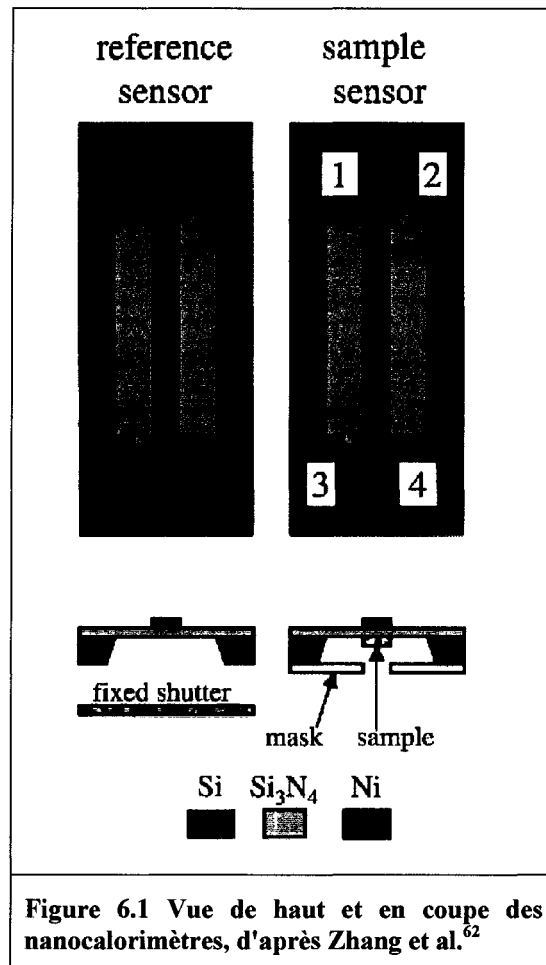
La sensibilité et précision d'un appareil DSC dépendent grandement de la masse thermique des porte-échantillons. Plus la masse thermique est faible plus la vitesse de réponse de l'appareil est grande – ce qui permet de chauffer plus rapidement l'échantillon et donc d'obtenir un signal plus grand. De plus, un matériau possédant une bonne conductivité thermique est un autre atout qui permet une distribution uniforme de température dans l'échantillon. Il faut évidemment que l'électronique soit aussi suffisamment rapide pour la vitesse de chauffage.

Un échantillon plus massif donnera plus de signal mais par contre limite la vitesse de chauffage si on désire éviter les gradients thermiques. D'un autre côté, une vitesse de chauffage trop grande limite la résolution et donc rend imprécises des mesures de points de fusion, par exemple. Les mesures s'effectuent généralement dans une atmosphère contrôlée et inerte, par exemple d'azote ou d'hélium qui circule en continu sur les deux porte-échantillons.

6.3. Nanocalorimétrie

Les meilleurs appareils DSC modernes permettent d'atteindre une sensibilité de l'ordre du microwatt. Ceci n'est pas suffisant pour plusieurs phénomènes de très faible énergie ou encore pour des échantillons de masse faible. Il serait impossible, par exemple, d'observer par DSC une réaction se produisant seulement sur une surface ou à une interface. Une technique fut donc développée pour augmenter grandement la sensibilité: la nanocalorimétrie.

La nanocalorimétrie⁶²⁻⁶⁷ utilise la technologie des couches minces pour minimiser la masse thermique des calorimètres. Un élément chauffant qui sert également de senseur de température est déposé sur une couche très mince auto-portante de Si_3N_4 . Une vue du haut et une vue en coupe de nanocalorimètres utilisés sont présentées dans la Figure 6.1, ci-dessous.



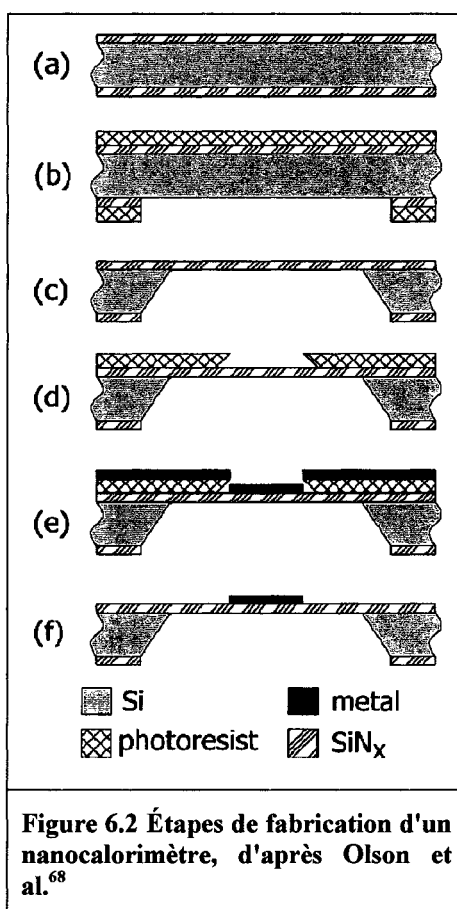
6.4. Fabrication des nanocalorimètres

Les nanocalorimètres ont été fabriqués par Rachid Karmouch au centre de micro-fabrication de l'École Polytechnique. En simplifiant, la fabrication passe par les étapes suivantes:

- Dépôt d'une couche de Si_3N_4 d'une épaisseur de 150 nm à la surface d'une gaufre de silicium.
- Dépôt par lithographie d'électrodes chauffantes et de contacts à la surface du Si_3N_4 .

- Dépôt de résine sur la face arrière et photolithographie pour exposer la superficie des membranes de Si_3N_4 (3 mm x 5 mm).
- Gravure complète du substrat de silicium cristallin pour laisser seulement une membrane auto-soutenue de Si_3N_4 .

Huit nanocalorimètres sont fabriqués par plaquette. Une fois que les calorimètres sont complétés, il faut déposer l'échantillon à analyser sur ceux-ci. Dans certaines situations la référence sera un calorimètre vierge; dans notre cas l'échantillon et la référence auront exactement la même couche. Il faut éviter de déposer sur la membrane en dehors de la bande chauffante – c'est pourquoi on utilise un masque (voir Fabrication de masques, p. 98) qui empêche le dépôt partout sauf sur la bande de 0.49 mm x 5 mm en question.



6.4.1. Calibration

La température du calorimètre est mesurée avec la résistance de la bande chauffante de platine, qui augmente avec la température. Il faut donc calibrer cette résistance en température. Pour ce faire, on connecte un ohmmètre quatre-points sur l'échantillon qu'on réchauffe jusqu'à 450°C - 500°C à l'aide d'un four sous vide. Il faut ensuite laisser le calorimètre refroidir tranquillement jusqu'à la température de la pièce (sur une durée d'environ 12 heures). La température réelle de la bande métallique est mesurée grâce à un thermocouple – on évite les effets de radiations avec un écran en cuivre autour du calorimètre. On effectue un ajustement polynomial de degré 4 sur la courbe de calibration pour facilement convertir la mesure de résistance en une mesure de température. La courbe de calibration n'est seulement valide que sur la plage mesurée (de 20°C à 450°C); on ne peut donc pas effectuer des impulsions à une température plus grande que 450°C.

6.5. Montage pour nanocalorimétrie

Jean-François Mercure, étudiant à la maîtrise sous le professeur François Schiettekatte, a réalisé le montage électronique pour faire les impulsions dans les nanocalorimètres et faire les mesures. Celui-ci comporte les composantes suivantes:

La *boîte grise* contient l'électronique pour envoyer les impulsions dans les nanocalorimètres. Deux condensateurs sont chargés à 15 V et sont déchargés lorsqu'ils en reçoivent la commande. La boîte contient deux résistances calibrées de valeurs connues à travers desquelles passe le courant de l'impulsion. Le voltage aux bornes de ces résistances donne donc le courant exact par la loi d'Ohm. Deux potentiomètres sont également utilisés pour ajuster l'intensité de l'impulsion – on essaie d'obtenir deux courbes identiques pour les deux calorimètres.

La boîte grise comporte deux étages d'amplification du voltage différentiel entre les deux calorimètres, noté dV . Il est possible d'utiliser les deux ou seulement le premier. Le premier étage amplifie par un facteur de 45 tandis que le deuxième étage amplifie par un facteur additionnel de 28.84 pour une amplification totale de 1298.

L'*horloge* est un ordinateur (486) qui envoie les impulsions par le port parallèle à la boîte grise pour déclencher l'impulsion pour une durée exacte. La précision sur la durée des impulsions est de l'ordre de 10 microsecondes.

Deux *convertisseurs analogue-numérique* (ADC) comportant deux canaux chacun mesurent le voltage aux bornes des résistances calibrées et le voltage aux pointes sur les nanocalorimètre. Ces ADC peuvent acquérir plusieurs points à intervalles fixe (50 μ s, 100 μ s, etc.) et conserver leurs valeurs en mémoire pour les envoyer à l'ordinateur plus tard par GPIB. Les deux ADC sont identiques pour s'assurer de minimiser les différences entre les deux calorimètres.

Un *multimètre de marque HP* de haute précision (8.5 décimales) mesure directement la différence de voltage dv entre les deux nanocalorimètres.

Un *générateur de fonctions arbitraires* est utilisé pour essayer de minimiser dv en envoyant une impulsion égale à une ligne de base mesurée précédemment, mais de polarité opposée. Ce signal est envoyé après le premier étage d'amplification mais avant le deuxième – ceci est pour éviter de saturer l'étage no 2 qui a un voltage de sortie limite de 15 volts. En effet, il suffirait d'un dv de 12 mV amplifié par 1298 fois pour saturer le signal, et la ligne de base est fréquemment plus grande que cela.

L'*ordinateur de contrôle* effectue l'interface GPIB entre les appareils et acquiert les données via un programme Matlab. Un autre programme permet d'analyser les données obtenues.

6.6. Acquisition de données

Le logiciel pour effectuer les impulsions et acquérir les données a été écrit par Yonathan Anahory. Il s'agit d'une interface Matlab qui permet d'envoyer à l'ordinateur horloge la commande de débiter les impulsions. Une fois l'impulsion complétée, les instruments de mesure ont dans leur mémoire 5 séries de données. Via l'interface GPIB le programme récupère et sauvegarde ces données:

Tableau 6.1 Données sauvegardées durant une mesure en nanocalorimétrie

Variable	Signification
V_S	Le voltage mesuré entre les pointes sur la bande chauffante du calorimètre échantillon.
$V_{S, \text{Calib}}$	Le voltage sur la résistance calibrée qui est en série avec l'échantillon. Cette valeur donne le courant avec la valeur de la résistance, 102.377Ω
V_R	Le voltage mesuré entre les pointes sur la bande chauffante du calorimètre référence.
$V_{R, \text{Calib}}$	Le voltage sur la résistance calibrée qui est en série avec la référence. Cette résistance est de 102.118Ω
dv	La différence de tension entre les deux nanocalorimètres, mesurée avec le multimètre HP haute-précision.

On effectue généralement de 15 à 30 balayages par mesure. Durant le premier balayage on s'attend à ce que la quasi-totalité du signal soit produit. Les balayages suivants seront moyennés et serviront de ligne de base.

6.7. Analyse par méthode «main»

À partir des données obtenues on veut calculer la différence de capacité calorifique entre l'échantillon et la référence durant l'impulsion. La formule de base est:

$$\Delta C_P = \frac{V_S I_S}{dT_S/dt} - \frac{V_R I_R}{dT_R/dt}$$

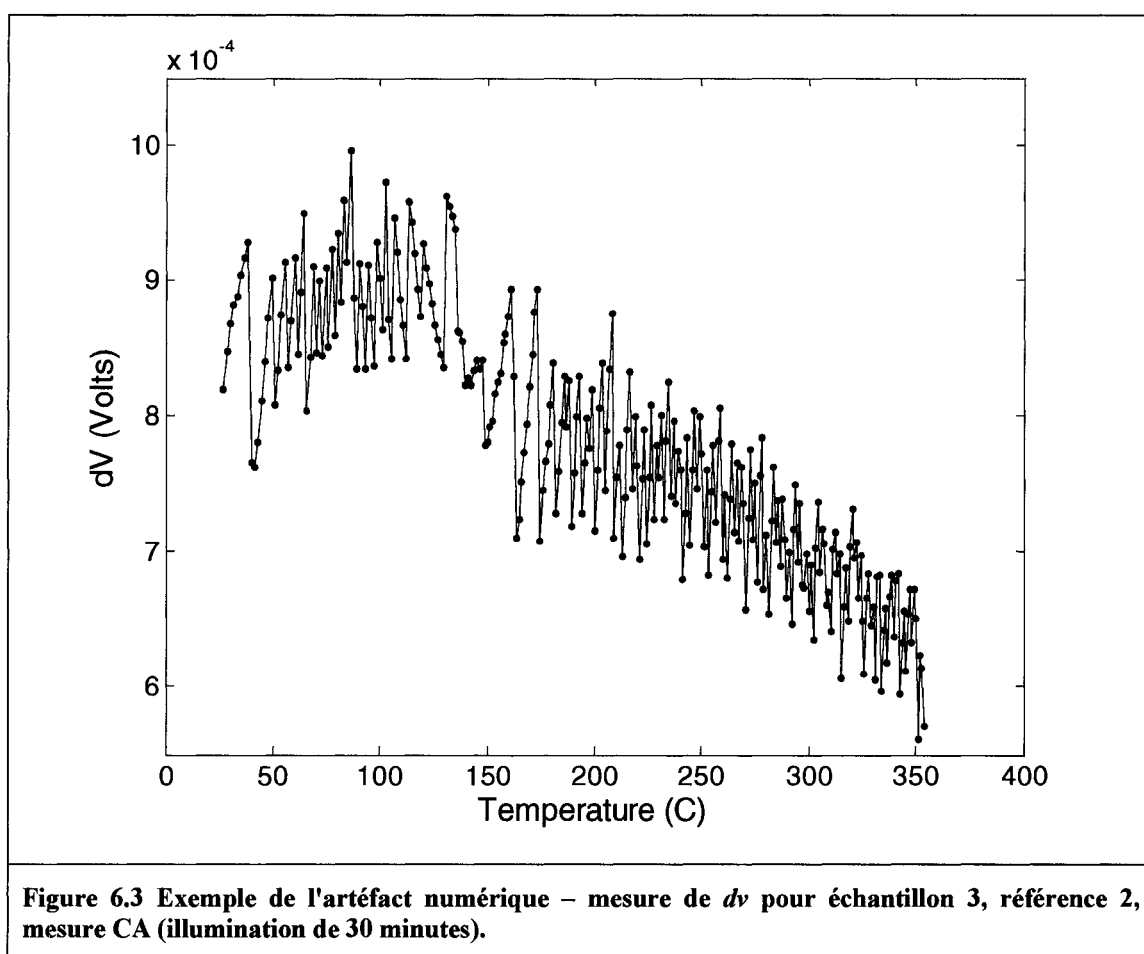
avec $I_R = V_{R, \text{Calib}}/R_{R, \text{Calib}}$ et $I_S = V_{S, \text{Calib}}/R_{S, \text{Calib}}$. R signifie la référence tandis que S signifie l'échantillon (*sample*).

Cette méthode est exacte et n'effectue pas d'approximations mais ne prend pas avantage de la mesure précise de dv – la résolution de convertisseurs analogue-numérique est ici la limite à la précision. Pour un très grand signal cette méthode fonctionne pour avoir plus de précision il faut tenir compte de dv .

Efremov et al. ont à cet effet développé une méthode dite «main»⁶⁹. Cette méthode précise permet de calculer la différence de capacité calorifique entre les deux nanocalorimètres due au signal mesuré, en utilisant la mesure amplifiée de dv pour accroître la précision, et ce, sans avoir à effectuer d'approximations. Ainsi, même si le

signal est élevé ou si les taux de chauffages des deux échantillons sont différents, le calcul reste valide.

Toutefois, l'intensité du signal provenant du recuit des défauts dans le a-Si:H était trop faible pour utiliser la méthode main. Une des raisons est que le générateur de fonction induit un artéfact de numérisation qu'on peut voir dans la Figure 6.3, ci-dessous, montrant le dV brut.



Cet artéfact est causé par la numérisation du signal dV envoyé par le générateur. En effet, la ligne de base obtenue est limitée par la résolution des convertisseurs analogue-numérique – ce qui donne, sous format numérique, une forme d'escalier. Le générateur de fonctions arbitraires reproduit cette forme d'escalier mais de polarité inversée. Le

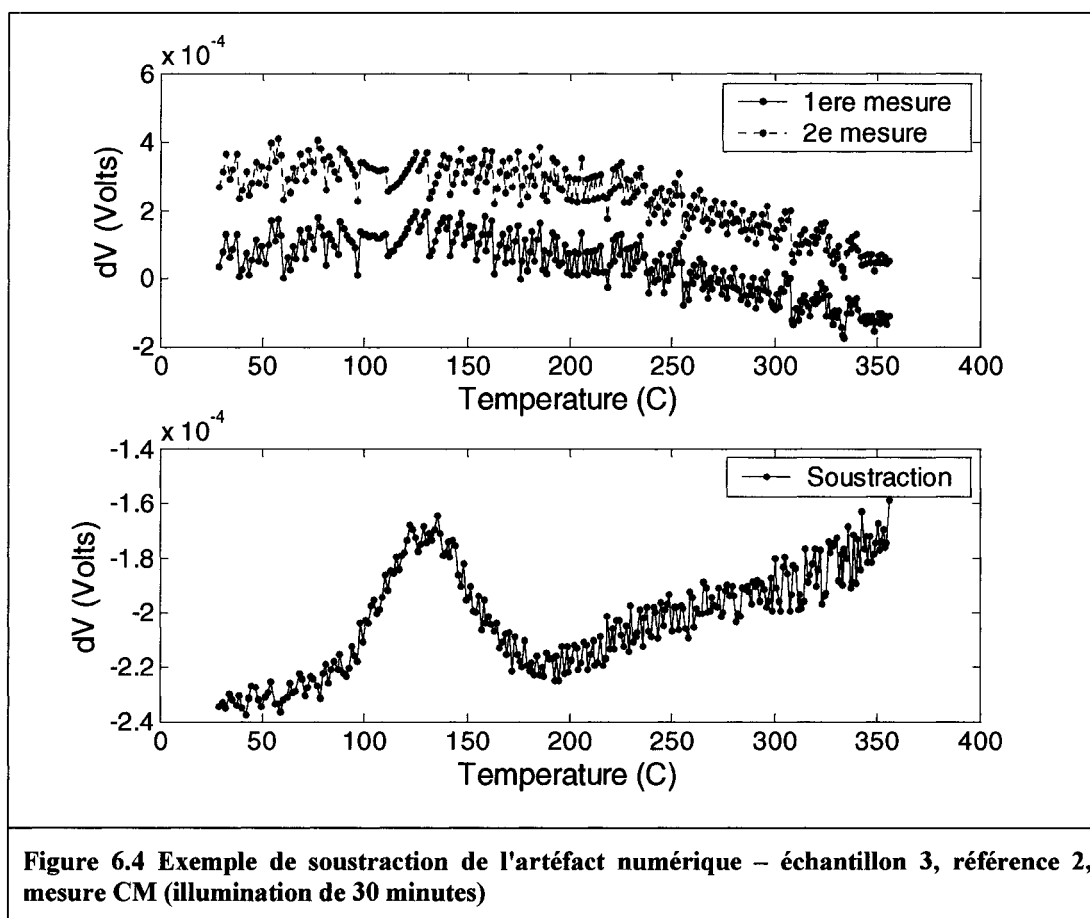
signal du générateur est additionné au véritable signal des mesures subséquentes – donc le signal mesuré devient égal à la différence entre la véritable ligne de base et la ligne de base numérisée. Cette différence comporte donc une allure de dents-de-scie telle qu'on la voit dans la Figure 6.3.

L'artéfact numérique est ensuite amplifié, avec le signal, par le deuxième étage d'amplification. Normalement il est possible d'effectuer un lissage de la courbe et de procéder avec la méthode main. Dans notre cas cela n'est pas possible car l'amplitude de notre signal est plus faible que l'artéfact lui-même – tout lissage suffisant éliminerait notre signal et introduirait à la fois de nombreux artéfacts de lissage. De plus, la méthode main comporte plusieurs dérivées du signal, y compris des dérivées secondes. Pour un signal faible et bruyant toute dérivée augmente grandement le bruit. La méthode main n'est donc pas appropriée pour des données de très faible intensité.

6.8. Analyse de données

6.8.1. Soustraction de l'artéfact

Pour obtenir des données utiles il est nécessaire de soustraire l'artéfact numérique – un exemple de cette soustraction est effectué dans la Figure 6.4.



La figure du haut dans la Figure 6.4, ci-dessus, présente le dV brut de deux balayages consécutifs. Durant le premier balayage (ligne «1ere mesure», noire), le véritable signal provenant du recuit des défauts (et d'autres contributions) est mesuré. Toutefois, il n'est pas clairement visible puisque l'artéfact est d'une amplitude comparable. À la fin du premier balayage tous les défauts ont été recuits et tout les gaz adsorbés à la surface des calorimètres devraient être désorbés. Lors du deuxième balayage (ligne

«2e mesure», grise), il ne devrait donc avoir que des contributions instrumentales. À noter qu'on observe une variation constante durant un balayage d'une mesure à l'autre – cette variation n'apparaît pas d'avoir de signification physique.

L'artéfact numérique est parfaitement reproductible d'un balayage à l'autre à l'intérieur d'une même série de mesures. Il est donc possible de soustraire le signal du premier balayage par la moyenne des lignes bases et d'éliminer cet effet. La figure du bas de la Figure 6.4 présente le résultat de la soustraction du premier balayage moins le deuxième balayage. L'artéfact numérique est soustrait pratiquement complètement – ce qui demeure est seulement la contribution réelle du signal produit lors du premier balayage. Le signal différentiel résultant comporte bien entendu deux fois le bruit électronique d'une mesure. Le bruit électronique final est de l'ordre de 10^{-5} V ce qui correspond à environ 10^{-11} J/K – une valeur extrêmement faible.

6.8.2. Approximations effectuées dans l'analyse des données

Dans notre mesure calorimétrique il est nécessaire de soustraire une ligne de référence, en plus d'effectuer la différence entre l'échantillon et la référence. En effet, après la première impulsion, les défauts créés par la lumière ont été recuits, et les impulsions subséquentes ne montrent pas de signal. Ainsi,

$$\Delta C_P = \frac{V_S I_S}{dT_S/dt} - \frac{V_R I_R}{dT_R/dt} - \left(\frac{V_S^0 I_S^0}{dT_S^0/dt} - \frac{V_R^0 I_R^0}{dT_R^0/dt} \right)$$

dans lequel l'exposant 0 indique le signal de la ligne de base (généralement nous effectuons la moyenne des impulsions 2 et suivantes).

Ce calcul n'utilise pas la mesure amplifiée de dv , et donc ne serait pas suffisamment précise pour le faible signal que nous obtenons. Il faut donc effectuer quelques approximations.

On peut supposer que le taux de chauffage des calorimètres reste inchangé d'une mesure à l'autre, donc $dT_S/dt = dT_S^0/dt$ et $dT_R/dt = dT_R^0/dt$. Cette approximation est raisonnable dans le cas d'un signal très faible – l'effet de la chaleur relâchée est négligeable

dans l'augmentation de la température. L'approximation est meilleure dans le cas de la référence puisqu'il y a encore moins de signal (provenant seulement de l'adsorption). De la même façon, il faut également supposer que $I_S^0 = I_S$ et que $I_R^0 = I_R$. Puisque le courant I donne la résistance de la bande chauffante, et donc la température, cette approximation revient à dire que la courbe de température du calorimètre est la même d'un balayage à l'autre.

En effectuant ces approximations nous avons:

$$\Delta C_P = \frac{V_S I_S}{dT_S/dt} - \frac{V_R I_R}{dT_R/dt} - \left(\frac{V_S^0 I_S}{dT_S/dt} - \frac{V_R^0 I_R}{dT_R/dt} \right)$$

$$\Delta C_P = (V_S - V_S^0) \frac{I_S}{dT_S/dt} - (V_R - V_R^0) \frac{I_R}{dT_R/dt}$$

Nous voulons pouvoir employer la valeur précise mesurée de dv , ce qui correspond à $(V_S - V_R)$. Pour nous permettre de regrouper les termes $(V_S - V_R)$ ensemble, il faut également effectuer l'approximation que $V_R = V_R^0$ - encore une fois, puisque le signal de la référence devrait être inchangé d'une mesure à l'autre, cette approximation est raisonnable. Nous pouvons donc soustraire $(V_R - V_R^0)$ de $(V_S - V_S^0)$ ce qui donne:

$$\Delta C_P = ((V_S - V_R) - (V_S^0 - V_R^0)) \frac{I_S}{dT_S/dt}$$

$$\Delta C_P = (dv - dv_0) \frac{I_S}{dT_S/dt}$$

Ainsi, en effectuant la différence des dv entre la mesure et la moyenne des lignes de bases obtenues immédiatement après, nous obtenons une mesure précise de la variation de C_P , et ce, avec des approximations raisonnables.

Le signal dv comporte également toutes les contributions instrumentales, e.g. l'artéfact numérique. Lors du premier balayage seulement dv comporte la contribution réelle du signal produit; à la fin de ce balayage on fait l'hypothèse que tous les défauts

ont été recuits et tous les gaz ont été désorbés. Ainsi, lors du deuxième balayage, immédiatement après, seules les contributions instrumentales sont présentes. En moyennant de nombreux balayages un après les autres on obtient une ligne de base.

On peut alors soustraire le $d\nu$ des lignes de bases du $d\nu$ du signal pour éliminer l'artéfact numérique et les autres contributions instrumentales. Le bruit induit par le calcul est gardé au minimum en utilisant un ajustement polynomial de degré 4 sur la courbe de température $T(t)$. Ainsi, la courbe dT/dt est calculée en dérivant le polynôme et n'induit absolument aucun bruit dans le résultat final. La seule source de bruit dans le calcul de ΔC_p est simplement le bruit dans la mesure et l'amplification de $d\nu$.

6.9. Fabrication de masques

La nanocalorimétrie nécessite de déposer l'échantillon à mesurer directement sur les nanocalorimètres. Il est important de ne pas dépasser la surface couverte par l'élément chauffant durant le dépôt de l'échantillon; une couche plus grande voire complète sur toute la surface permettrait à la chaleur de se transmettre par conduction par les côtés, réduisant grandement la performance. De plus, les gradients de températures engendreraient une baisse de résolution.

Il a donc été nécessaire de fabriquer un masque pour empêcher de déposer le silicium amorphe hydrogéné ailleurs que sur l'élément chauffant. Le masque ne peut pas être en contact avec les nanocalorimètres car la membrane est trop fragile – ceci exclut donc un dépôt de photorésine. Il faut donc créer un masque perforé qui ne sera pas en contact avec la membrane fragile. Voici la technique utilisée:

1. Découper des morceaux d'aluminium (épaisseur de l'ordre de 150 μm)
2. Fabriquer un masque correspondant aux huit nanocalorimètres utilisés. Le masque est soit imprimé directement ou imprimé à grande échelle et réduit optiquement par la suite. La largeur des fentes est de 0.5 mm et leur longueur est de 5 mm.

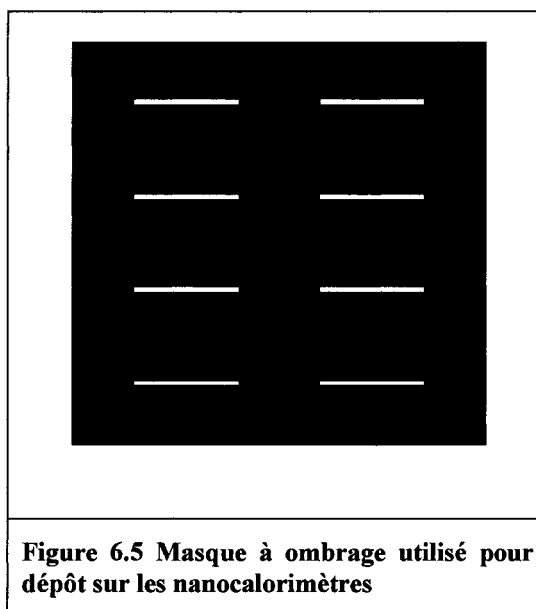


Figure 6.5 Masque à ombrage utilisé pour dépôt sur les nanocalorimètres

3. Effectuer un spin-coating de photorésine sur la face arrière d'un morceau d'aluminium. Puisque ce côté n'est pas exposé aux UV on peut utiliser une photorésine dont la définition est faible, par exemple le 220 ou 504.
4. Effectuer un spin-coating de photorésine sur la face avant. Ce côté devra être exposé aux UV donc on utilise une photorésine positive normale, par exemple Shipley 1813 ou Shipley 1818. On désire avoir une couche assez épaisse – une vitesse de rotation de 1500 tours par minutes donne une bonne épaisseur sans causer de problèmes par la suite.
5. Exposer la face avant (35 secondes suffisent) et développer (développeur MF319). Nous avons maintenant une couche de photorésine partout sauf sur huit fentes.
6. Tremper l'aluminium dans une solution d'acide sulfurique 50% chauffée à environ 60°C. L'acide sulfurique attaque l'aluminium exposé mais n'affecte pas la photorésine qui protège donc le reste de l'aluminium.
7. La gravure prend environ une heure. Il faut enlever l'aluminium dès que les fentes ont été gravées complètement pour éviter de faire des trous en dehors des endroits voulus.
8. La photorésine qui demeure est enlevée par un rinçage à l'acétone.

Il est habituellement nécessaire de fabriquer plusieurs masques à la fois pour s'assurer d'en obtenir au moins un parfait. Sur trois masques, deux vont comporter quelques défauts.

6.10. Dépôt du silicium amorphe hydrogéné sur nanocalorimètres

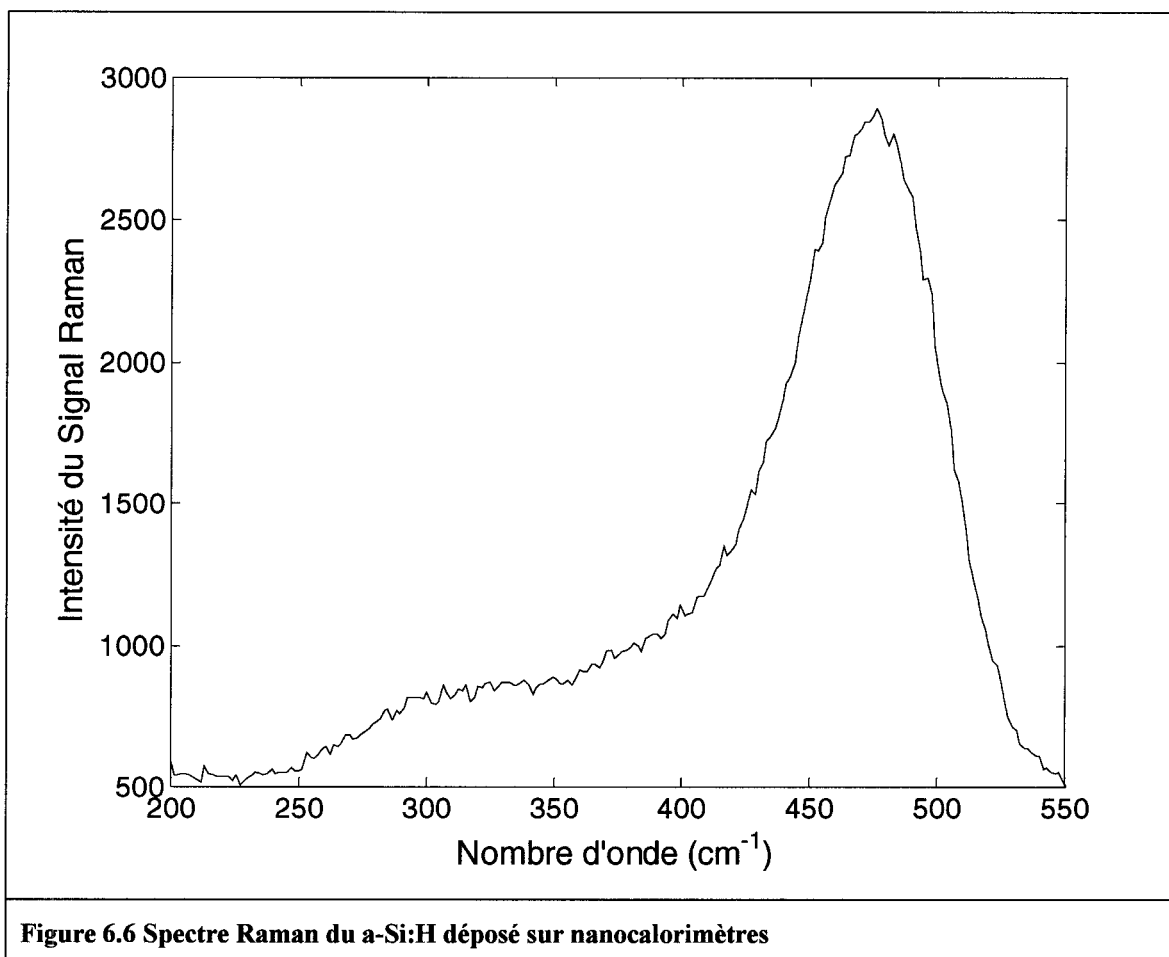
Le dépôt de a-Si:H utilisé dans l'expérience de nanocalorimétrie a été effectué avec l'aide de Luke MacQueen, étudiant à la maîtrise sous le professeur Michael Wertheimer. Le dépôt a été effectué par PECVD, sur une plaquette de 8 nanocalorimètres, dont 6 demeurèrent en bon état pour poursuivre l'expérience. Les paramètres de dépôt étaient les suivants:

Tableau 6.2 Paramètres de dépôt du a-Si:H sur nanocalorimètres

Paramètre	Valeur
Température du substrat	75°C
Pression partielle de SiH ₄	12 mTorr
Pression partielle de H ₂	120 mTorr
Voltage anode-cathode	30 V
Position de l'échantillon	Anode
Puissance RF	16 watts
Fréquence RF	13.56 MHz
Murs de la chambre	Froids (25°C)
Durée du dépôt	300 minutes

M. MacQueen a effectué de nombreux dépôts avec les même paramètres, sauf avec une pression partielle de SiH₄ de 8 mTorr, en variant la température du substrat. Les dépôts à haute dilution d'hydrogène tels qu'effectués de cette façon favorise le dépôt d'un matériau partiellement cristallin; ceci dépend également de la température du substrat. Il a observé que sous 120°C le matériau est presque complètement amorphe tandis qu'au-dessus de 150°C le dépôt est micro- ou nano-cristallin. Ainsi, à une température faible comme 75°C et une pression de SiH₄ plus grande, nous sommes assurés d'obtenir un dépôt amorphe.

Pour confirmer ceci, il a effectué une mesure par spectroscopie Raman d'un échantillon déposé simultanément sur lame de verre. Le nombre d'onde du laser utilisé est de 19436.35 cm⁻¹ et le réseau de diffraction utilisé comptait 1800 lignes par mm.

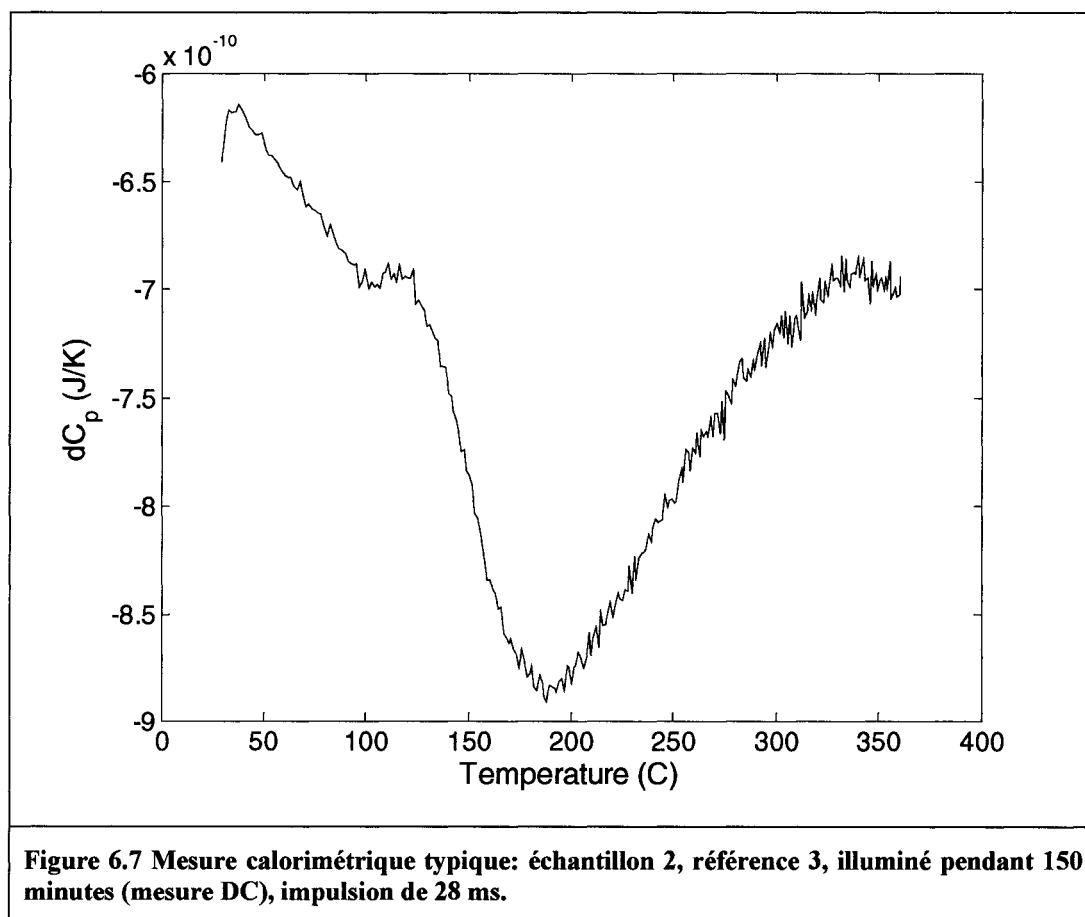


Pour un échantillon cristallin on s'attend à un pic très intense et de faible largeur⁸ à 520 cm^{-1} . Pour une structure amorphe de silicium le pic est centré à 480 cm^{-1} et est considérablement élargi. Dans l'échantillon utilisé on n'observe que le pic amorphe et aucune trace du pic cristallin – ainsi l'échantillon utilisé pour les mesures en nanocalorimétrie est composé à 100% de phase amorphe.

6.11. Mesures de nanocalorimétrie

6.11.1. Mesures directes

Les premières mesures ont été effectuées en illuminant l'échantillon 3 et en utilisant l'échantillon 2 comme référence. Ces mesures ont souffert en premier lieu d'un bruit électronique à 60 Hz, puis de l'adsorption. Avant de poursuivre les mesures, nous avons échangé les échantillons pour éviter l'effet d'irréversibilité²⁰ qui se présente après plusieurs cycles recuit-illumination. Ainsi les mesures présentées ici sont sur l'échantillon 2 illuminé, avec comme référence l'échantillon 3. L'échantillon et la référence ont la même histoire thermique. Les mesures sont identifiées par l'ordre dans lequel elles ont été effectuées par les lettres AA, AB, ..., AZ, BA, BB, etc.



On observe en premier lieu un creux important, centré à 180°C environ. Ce creux correspond au dégagement d'énergie lors du recuit des défauts causés par la lumière. Superposé à ce creux on peut observer un pic d'une hauteur moindre, centré à 125°C. On observe ce pic plus clairement à la Figure 6.4, page 94. L'origine de ce pic n'a pas été déterminée, mais il semble raisonnable de croire qu'il s'agit d'un gaz spécifique qui s'adsorberait à la surface des échantillons. La hauteur de ce pic semble plafonner après avoir passé environ 10-15 minutes sous vide après un recuit. Ainsi, on pourra l'éliminer en effectuant une soustraction de deux mesures, si chacune fait plus de 10 minutes.

On remarque ici que le bruit sur la mesure de C_p est extrêmement faible – inférieur à 10^{-11} J/K. Ceci se compare favorablement aux mesures par nanocalorimétrie effectuée jusqu'à maintenant, par exemple, l'article de Zhang et al.⁷⁰ dans lequel on mesure de façon reproductible une variation de ΔC_p de 3×10^{-11} J/K et ce, après avoir fait une moyenne sur plusieurs points.

6.11.2. Dérive de voltage

D'un balayage à l'autre dans une même mesure on observe une dérive du voltage mesuré qui est constante durant chaque balayage, mais dont l'amplitude est significative (de l'ordre de l'amplitude du signal). Cette dérive est vraisemblablement attribuable au circuit d'amplification à deux étages.

Lorsque nous effectuons la moyenne sur les balayages de lignes de bases (tous les balayages après le premier), et que nous faisons la soustraction avec le signal véritable (le premier balayage), il demeure généralement cette valeur constante qui fait que le premier point du balayage n'est pas nul. Pour effectuer une intégrale et calculer l'énergie totale dégagée il a fallu déterminer une ligne de base. Celle-ci est effectuée par un ajustement linéaire sur les 10 premiers points et les 10 derniers points, et ainsi tient compte également d'une éventuelle inclinaison de la ligne de base.

6.11.3. Problème d'adsorption

L'adsorption est un problème important lors de mesures sensibles en nanocalorimétrie. En effet, durant les illuminations de longue durée il peut y avoir adsorption non-négligeable au vide atteignable avec une pompe turbomoléculaire ou à diffusion (10^{-5} à 10^{-6} torr). La chambre utilisée était munie également d'une pompe cryogénique – ce qui peut permettre d'atteindre 10^{-9} torr en théorie. Nous n'avons pu confirmer la valeur du vide car la jauge utilisée détecte un vide maximal de 10^{-6} torr. Ainsi, le vide lors de l'illumination était au plus de 10^{-6} torr, et était probablement inférieur à cette valeur d'un ou deux ordres de grandeur.

Lors de l'impulsion de calorimétrie toutes les espèces adsorbées désorbent, en absorbant de l'énergie et ainsi créant un signal mesurable. Il semble que durant la plupart des mesures la référence adsorbait plus, ainsi créant un signal correspondant à un dégagement d'énergie dans l'échantillon (c'est-à-dire que le véritable signal et le signal de désorption était superposés dans le même sens).

Le taux d'adsorption est fortement dépendant de la température de la surface adsorbante. Durant l'illumination de l'échantillon, celui-ci augmentait de température d'environ 6°C (température mesurée via la résistance quatre points avant et durant l'illumination). Ainsi, la référence aurait tendance à adsorber plus de gaz que l'échantillon. Un autre facteur important est la surface effective – selon la porosité du matériau elle peut être plus grande que la surface véritable.

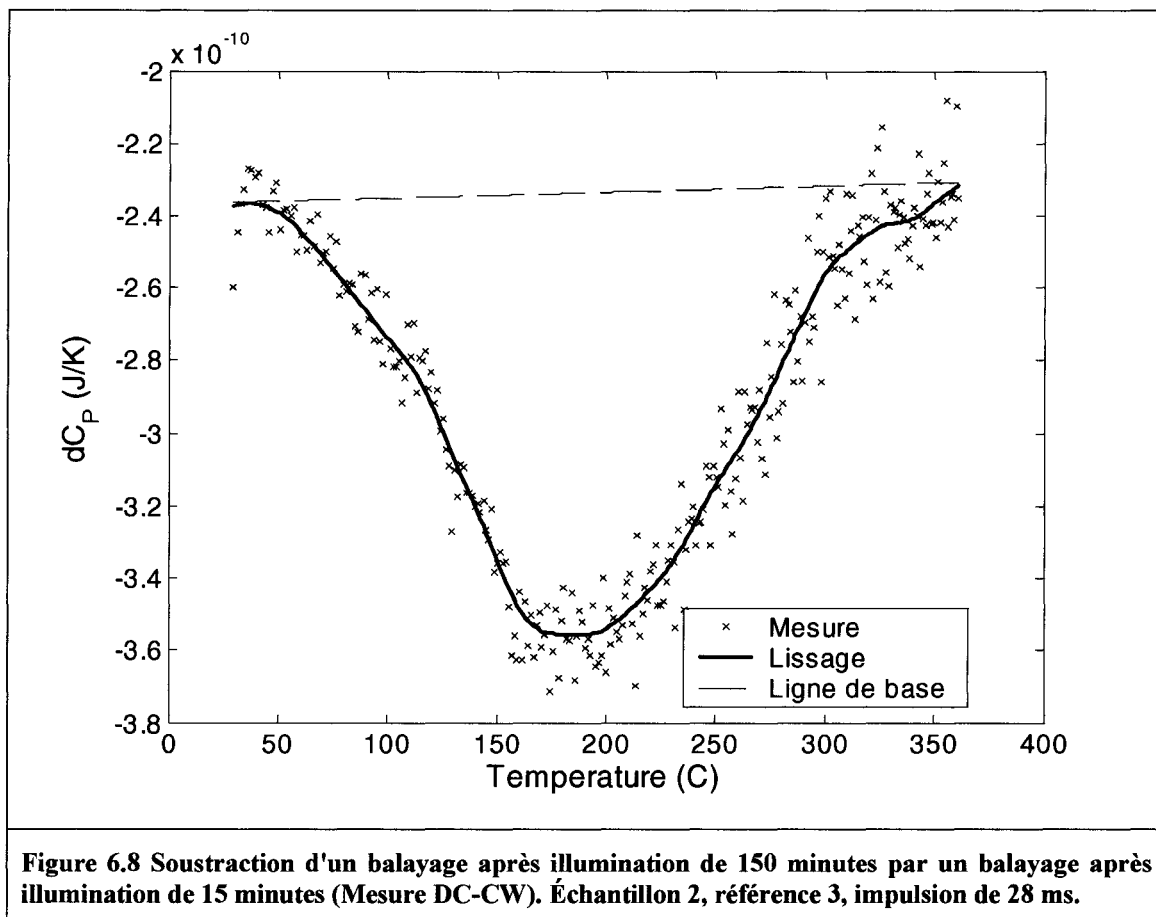
Pour contrer cet effet de température différentielle un simple circuit électrique consistant d'une pile 9V branchée en série avec un potentiomètre, un interrupteur et la bande chauffante de la référence a été réalisée. La résistance de la bande chauffante de la référence a été mesurée par quatre points, et la valeur du potentiomètre était ajustée de façon à obtenir un chauffage suffisant pour égaliser les températures entre la référence et l'échantillon.

Dès le début de l'illumination de l'échantillon le chauffage électrique de la référence est commencé en activant l'interrupteur. On arrête également le chauffage électrique au même moment que l'illumination. Après la fin de l'illumination on laisse un délai

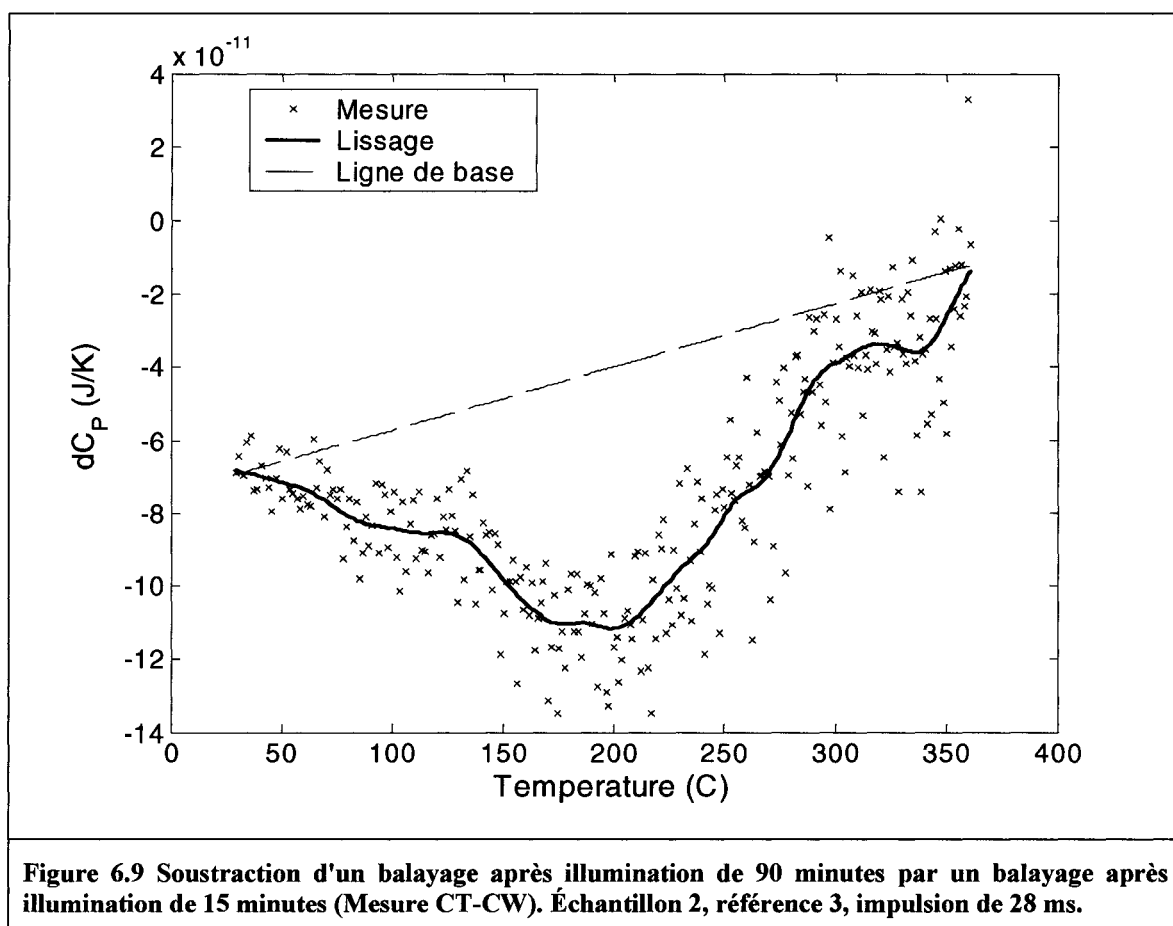
de 2 minutes exactement avant le début des mesures calorimétriques. Ceci donne suffisamment de temps pour rebrancher les appareils de mesures et, puisqu'il s'agit toujours du même délai minime, toute adsorption sera peu importante et, on l'espère, égale sur la référence et l'échantillon.

6.11.4. Soustraction de mesures

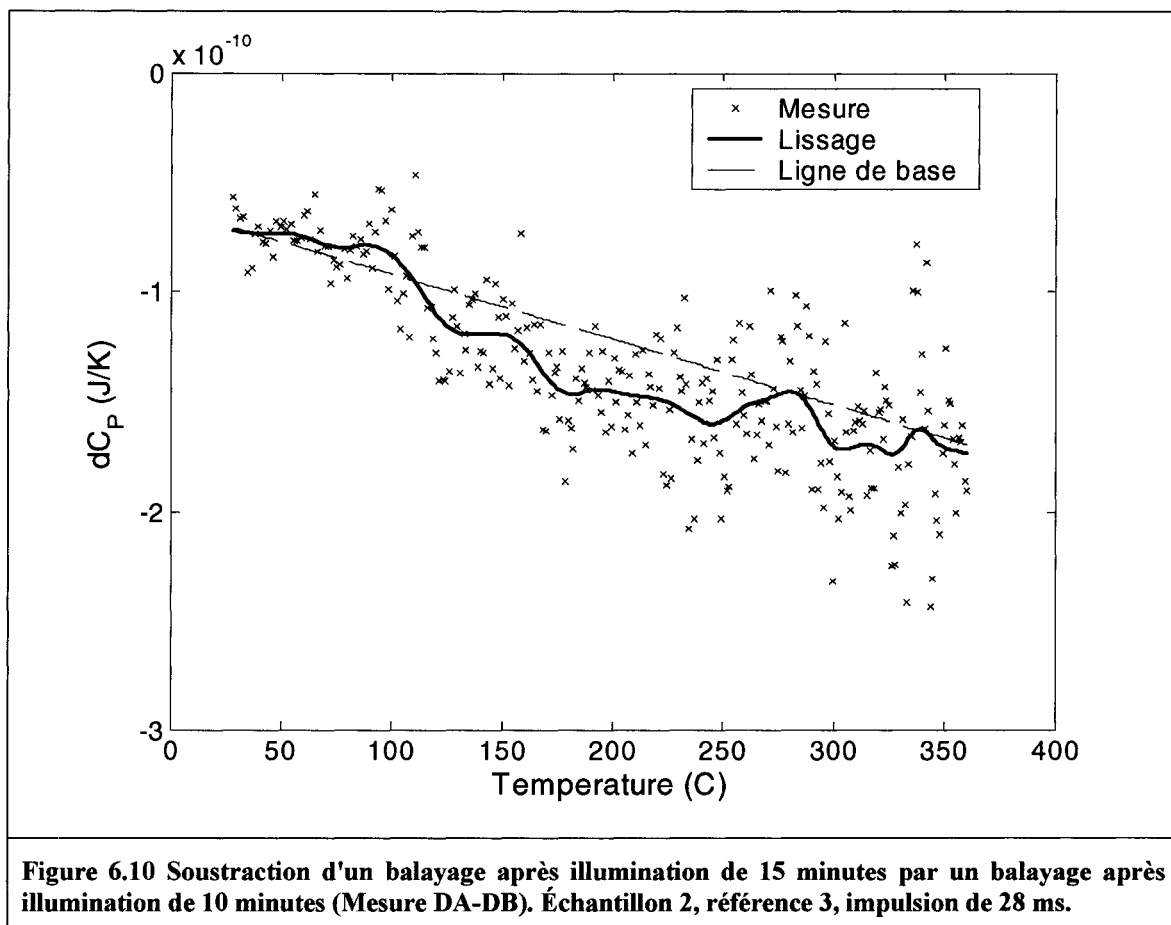
On peut effectuer la soustraction de deux mesures de temps différents pour tenter d'éliminer toute contribution de l'adsorption. En particulier, le pic à 125°C disparaît lors d'une soustraction. On observe généralement un pic d'une hauteur négative, de forme approximativement gaussienne; parfois superposée à une ligne de base linéaire. Le lissage affiché sur les figures suivantes est seulement présenté comme aide à la visualisation des pics. Il s'agit d'un lissage gaussien – une moyenne effectuée à chaque point, de forme gaussienne de 20 points de largeur.



La Figure 6.8 montre la soustraction de deux mesures, donnant un temps d'illumination équivalent de 145 minutes. L'énergie totale dégagée lors du recuit est de 1.885×10^{-8} J, ou 11.8×10^{10} eV.



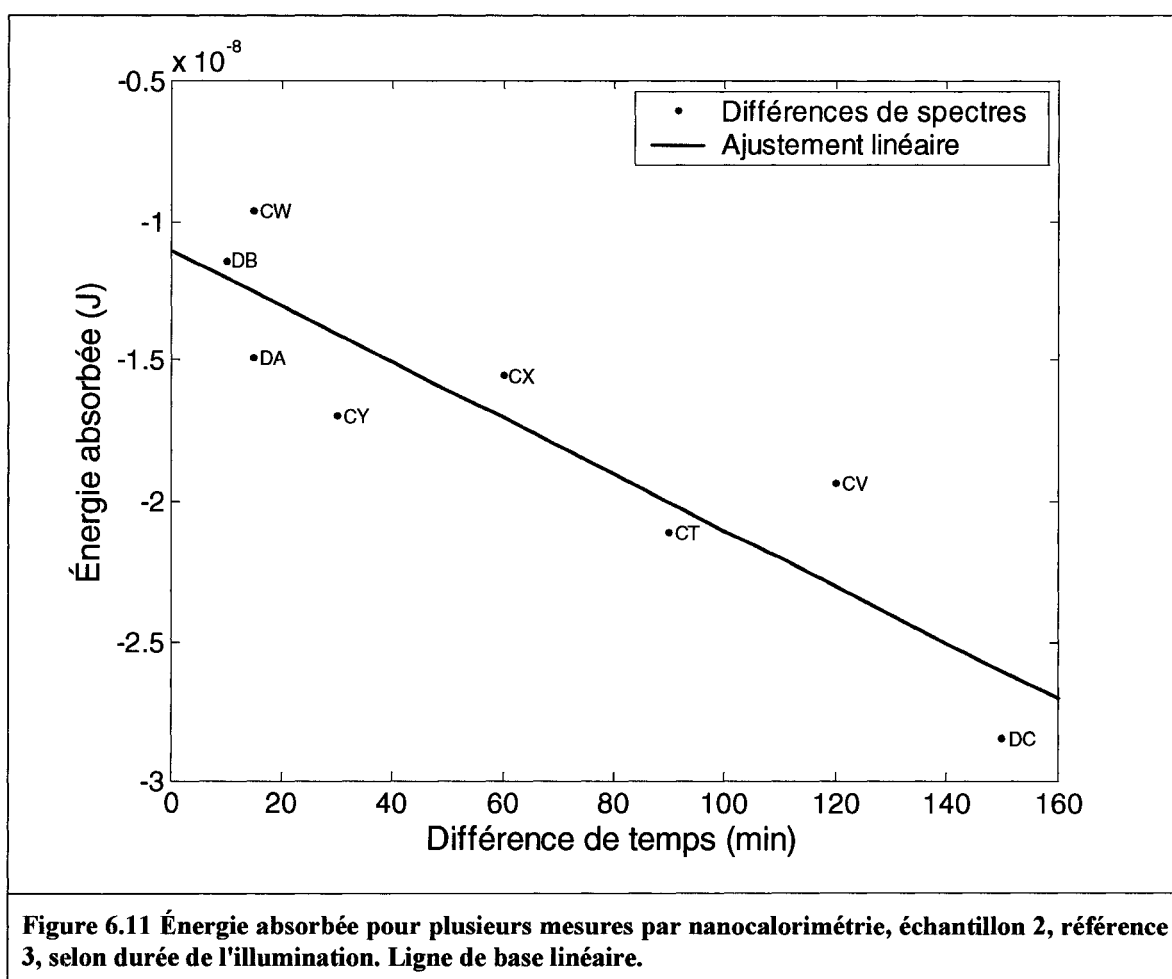
La Figure 6.9 montre la soustraction de deux mesures donnant une illumination effective plus courte; une mesure de 90 minutes à laquelle on soustrait une mesure de 15 minutes donne l'équivalent de 75 minutes. L'énergie totale dégagée lors du recuit dans ce cas était de 1.15×10^{-8} J, ou 7.2×10^{10} eV; ainsi, en un temps d'illumination moindre l'énergie dégagée est moindre. On remarque également que la ligne de base n'est pas droite comme dans la figure précédente. On suppose que le premier balayage a éliminé tous les défauts – ainsi, on devrait s'attendre à ce que la courbe soit à zéro au début et à la fin du balayage. C'est ce qui est représenté par la ligne de base, qui est soustraite lors de l'intégration.



Dans la Figure 6.10 nous observons un cas où l'illumination effective est très courte – seulement 5 minutes. Très peu de défauts sont créés en si peu de temps – en tenant compte du bruit on peut considérer que l'intégrale est essentiellement nulle.

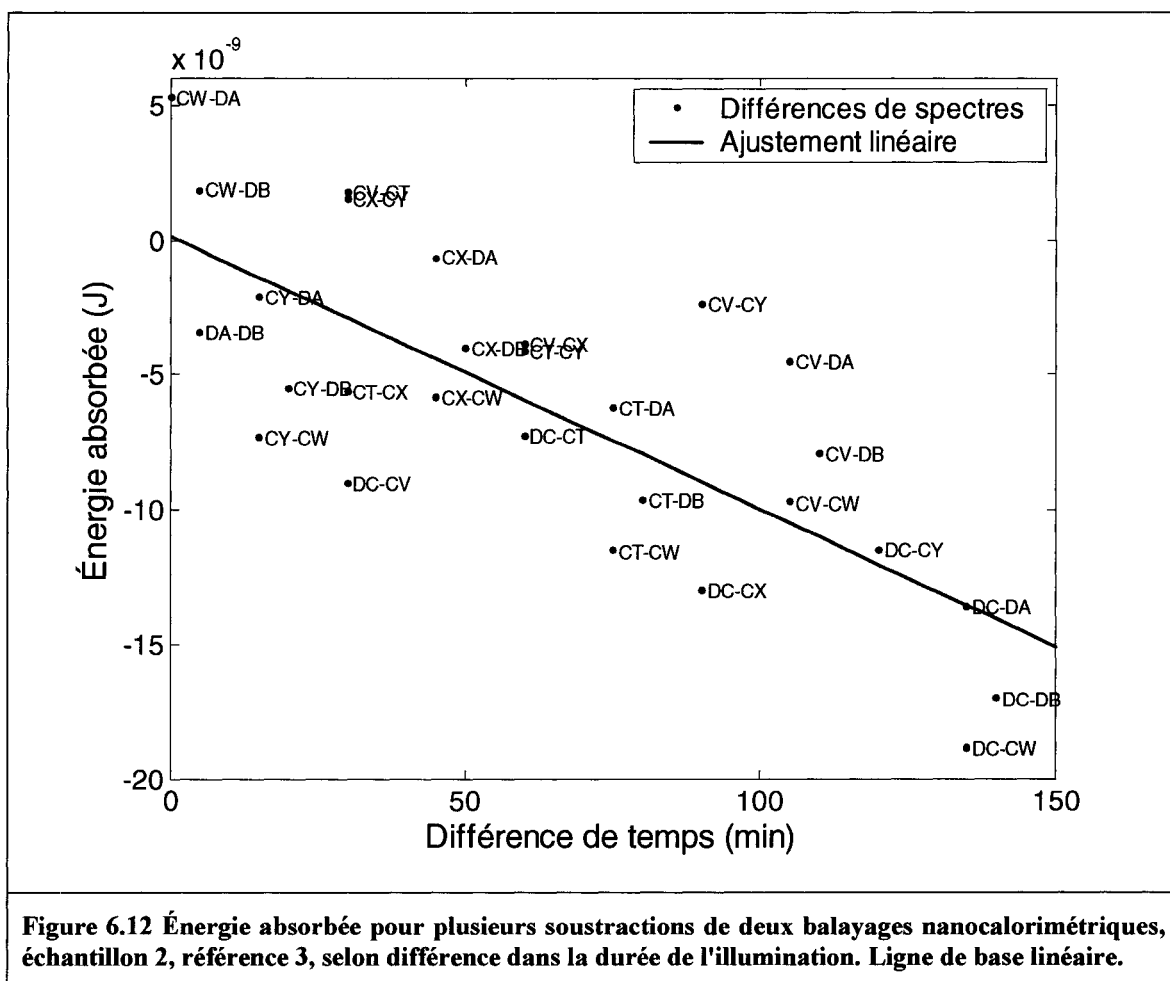
6.11.5. Calcul de l'énergie dégagée

Nous pouvons effectuer l'intégrale sous la courbe de plusieurs différentes mesures de différents temps d'illumination afin d'établir une tendance générale. La Figure 6.11, ci-dessous, présente le résultat de l'intégrale sous la courbe de plusieurs balayages effectués après des illuminations de durées différentes. Une ligne de base linéaire obtenue en effectuant l'ajustement avec les premiers et derniers points de la courbe a été soustraite avant l'intégrale.



On observe dans la Figure 6.11 une assez grande variation de l'amplitude du pic d'une mesure à l'autre, même pour des temps rapprochés. Quelques mesures situées

beaucoup trop loin de la tendance générale ont été rejetées pour clarifier la figure. La pente des points correspond à un dégagement d'énergie de 3.7×10^{10} eV (6×10^{-9} J) par heure d'illumination.



La Figure 6.12, ci-dessus, montre l'intégrale de plusieurs soustractions de balayages nanocalorimétriques correspondants à de différents temps nets d'illumination. Les soustractions sont toutes celles possibles entre deux mesures différentes parmi la liste choisie: DC (150 min), CV (120 min), CT (90 min), CX (60 min), CY (30 min), CW (15 min), DA (15 min), DB (10 min). La soustraction intégrée est indiquée à côté de chaque point par «DC-CY» par exemple, c'est à dire le spectre DC de 150 minutes au-

quel on a soustrait le spectre CY de 30 minutes – ce qui donne l'équivalent de 120 minutes d'illumination.

Il est intéressant de noter que l'ordonnée à l'origine est nulle – ainsi, on observe que si on fait tendre la durée d'une illumination vers 0 minute le nombre de défauts produits est nul, ce qui est bien sûr ce à quoi nous nous attendons pour l'effet SW.

L'épaisseur de la couche de a-Si:H déposée sur les nanocalorimètres fait entre 200 et 240 nm, sur une surface de 0.5 x 5 mm. Ceci donne un volume de a-Si:H allant de $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$ à $6 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$. Si on suppose une énergie de formation par défaut d'environ 1 eV, une exposition d'une heure produirait donc une densité de défauts de 6.2 à $7.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Les mesures de photoconductivité durant illumination indiquaient une saturation de l'effet SW après environ 120-150 minutes, donc on peut s'attendre à une densité de défauts à la saturation de l'ordre de 1.5 à $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Les concentrations de défauts à saturation normalement rapportées¹⁰ sont d'environ 10^{17} cm^{-3} ; notre estimation de la concentration de défauts est plus grande mais tout de même consistante, vu les incertitudes.

6.12. Cinétique du recuit

6.12.1. Calcul par la position du pic

À partir de la position du maximum du pic de la chaleur relâchée ($180 \pm 10^\circ\text{C}$), nous pouvons estimer l'énergie d'activation du recuit des défauts induits par l'illumination, en utilisant l'équation suivante:

$$\frac{\alpha}{T_p} = \nu \frac{kT_p}{E_a} e^{-\frac{E_a}{kT_p}}$$

où α est le taux de chauffage; T_p est la température du pic de chaleur; ν est une fréquence d'essai raisonnable; k est la constante de Boltzmann; E_a est l'énergie d'activation du recuit. Cette équation suppose que le recuit est un processus mono moléculaire. On peut alors trouver l'énergie d'activation du recuit à partir de la position du pic en inversant l'équation:

$$e^{\frac{E_a}{kT_p}} \frac{E_a}{kT_p} = \frac{\nu T_p}{\alpha}$$

donc il faut résoudre

$$x + \ln x = \ln \left(\frac{\nu T_p}{\alpha} \right)$$

$$\text{avec } x = \frac{E_a}{kT_p}$$

Pour obtenir un résultat plus précis il serait nécessaire d'effectuer des mesures de la position du pic pour plusieurs taux de chauffage et de calculer la pente de la droite. Ceci est très difficile à faire en nanocalorimétrie, alors il est dans notre cas nécessaire d'estimer la valeur de ν pour effectuer le calcul. Nous allons utiliser une valeur située entre celles déterminées par Staebler et Wronski⁹ et Wagner et Irsigler⁷¹, soit $\nu = 3.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Le taux de chauffage mesuré est $\alpha = 11966^\circ\text{K/seconde}$. Ceci donne une énergie d'activation E_a d'environ 1.05 eV. Cette valeur est inférieure à l'énergie d'activation du recuit mesurée par Staebler et Wronski⁹, soit 1.52 eV. Stutzmann et al³⁸ ont déterminé

des énergies d'activation qui allaient de 0.9 à 1.3 eV, mais en utilisant une fréquence d'essai de 10^{10} s^{-1} .

6.12.2. Calcul par intégration graphique

Une autre technique de calcul permettant de déterminer à la fois l'énergie d'activation et la fréquence d'essai a été décrite par Bucci et al⁷². Cette technique utilise la forme du pic de chaleur en effectuant l'intégrale à chaque instant de la chaleur qui n'a pas encore été dégagée:

$$\ln \tau(T) = \ln \left[\left(\int_{t(T)}^{\infty} \Delta W(t') dt' \right) / \Delta W(T) \right]$$

où τ est le temps caractéristique du processus à chaque température, T est la température, ΔW est la puissance dégagée par l'échantillon à un instant donné.

Pour un processus comportant une énergie d'activation simple, le graphique de $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T$ devrait donner une droite dans la région où le signal est significatif. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite donnent l'énergie d'activation E/k et la fréquence d'essai $1/\tau_0$, respectivement:

$$\ln \tau(T) = \ln \tau_0 + \frac{E}{kT}$$

La Figure 6.13, ci-dessous, montre un exemple de ce calcul effectué sur le signal provenant de la différence entre la mesure DC et CW (temps net d'illumination de 150 minutes). Nous observons que hors des régions où le signal est presque nul, la courbe est pratiquement linéaire. La pente de la droite est d'environ 0.27 eV, avec une fréquence d'essai calculée d'environ 10^5 Hz .

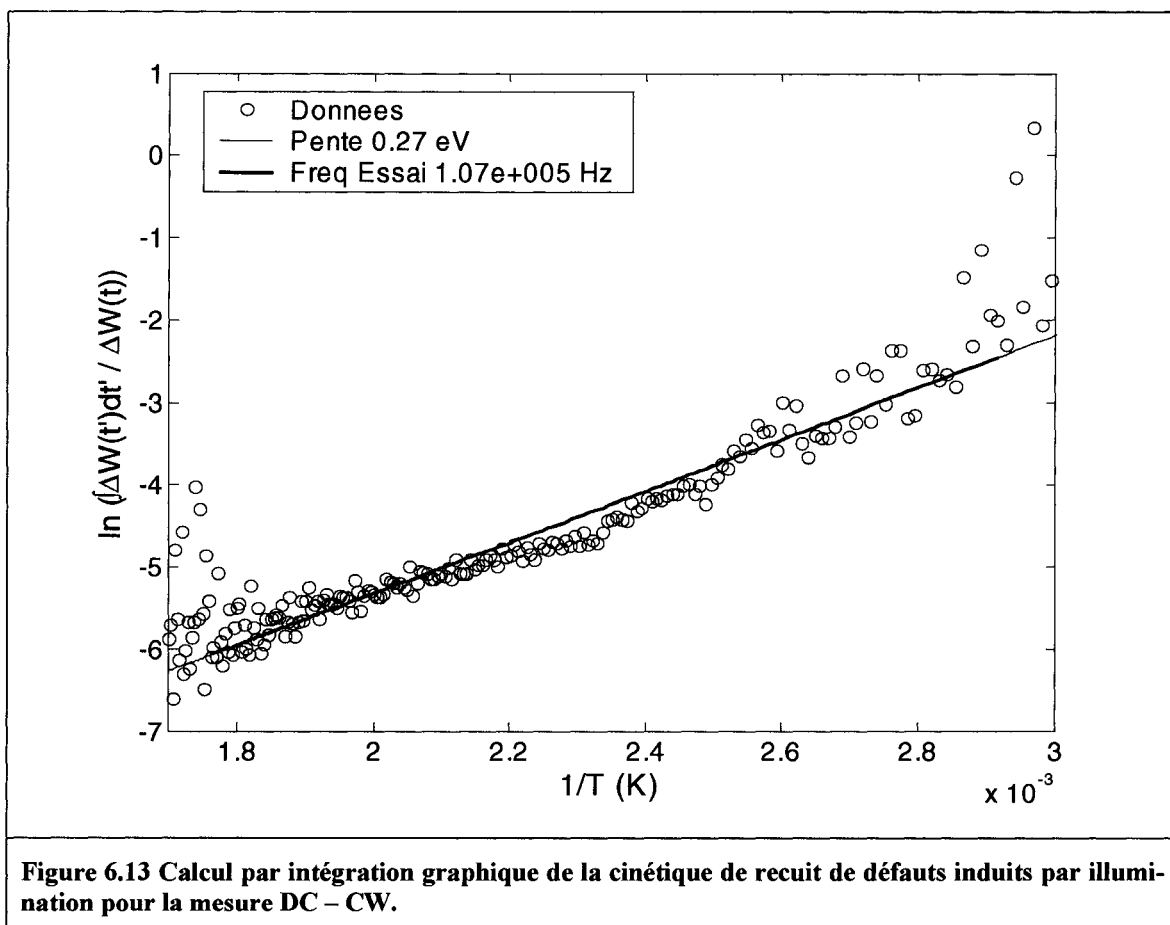


Figure 6.13 Calcul par intégration graphique de la cinétique de recuit de défauts induits par illumination pour la mesure DC – CW.

Cette façon de calculer l'énergie d'activation donne une valeur inférieure à celle normalement rapportée dans la littérature dans le cas de l'effet Staebler-Wronski. La fréquence d'essai calculée est également nettement inférieure à ce qui serait attendu, par exemple, en observant la fréquence de vibration des liens Si-H (l'absorption à 2000 cm^{-1} correspond à une vibration à $6 \times 10^{13} \text{ Hz}$).

6.13. Conclusion

La nanocalorimétrie est la technique de mesures calorimétrique la plus sensible présentement disponible, avec une sensibilité environ un million de fois supérieure aux appareils DSC standards. Pour atteindre une haute sensibilité les nanocalorimètres sont fabriqués par couches minces pour minimiser la masse thermique et pour permettre d'atteindre des taux de chauffage très élevés.

L'analyse des mesures calorimétriques peut être simplifiée lorsque le signal obtenu est faible. Après quelques approximations justifiées nous pouvons considérer que le changement de capacité calorifique est proportionnel au dV mesuré. Ceci nous permet de soustraire aisément les contributions instrumentales dont l'artéfact numérique.

Le balayages effectués sur nos échantillons de a-Si:H indiquent un recuit de défauts avec un pic situé à environ 180°C. L'énergie totale produite pendant le recuit correspond à 3.7×10^{10} eV par heure d'illumination. En estimant une énergie de 1 eV par défaut nous obtenons un taux de production de défauts de l'ordre de $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et une densité de défauts à saturation de l'ordre de $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; ces valeurs sont consistantes avec les concentrations généralement mesurées dans le a-Si:H par d'autres méthodes. Nous avons également estimé l'énergie d'activation du recuit des défauts à 1.05 eV.

Conclusions

Nous avons effectué de nombreuses mesures de spectres d'absorption infrarouge par spectroscopie photoacoustique à transformée de Fourier en mode step-scan DSP. Les échantillons de silicium amorphe hydrogéné étudiés dans cette partie des expériences ont été produits aux laboratoires NREL. Nos expériences de spectroscopie photoacoustique ne nous ont pas permis d'extraire de l'information nouvelle sur la modification de la structure du a-Si:H par l'illumination. Nous avons observé une augmentation de 2 à 5% de la hauteur du pic de Si-H durant une illumination de quelques heures; ce résultat est consistant avec les mesures d'absorption infrarouge antérieures effectuées par transmission par exemple. Le pic du Si-H₂ montrait également une augmentation, mais était malheureusement superposé à des pics de contaminants. L'appareil s'est avéré avoir une vitesse de modulation maximale trop faible pour permettre d'extraire de l'information de la phase du signal photoacoustique – en effet, la profondeur d'échantillonnage étant beaucoup plus grande que l'épaisseur du a-Si:H, il n'a pas été possible de séparer une contribution en surface à une contribution en volume. Pour effectuer cette séparation, il serait nécessaire de disposer d'un spectromètre photoacoustique atteignant des vitesses de modulation une centaine, voire un millier de fois plus grandes.

En deuxième partie nous avons commencé par réaliser un dépôt de a-Si:H par PECVD, suivi d'une caractérisation électrique pour confirmer la présence de l'effet Staebler-Wronski. Nous avons mesuré l'énergie d'activation de la conductivité du matériau dans le noir avant et après une illumination, pour des matériaux produits dans diverses conditions. Nous avons déterminé qu'un dépôt effectué avec un substrat à 75°C produit du a-Si:H susceptible à l'effet Staebler-Wronski. Les matériaux déposés à de plus grandes températures comportaient une phase cristalline et souffraient peu ou pas de l'effet SW.

Ensuite, nous avons effectué les premières mesures directes par nanocalorimétrie du recuit des défauts créés par l'illumination du a-Si:H. Nous avons pu démontrer la très grande sensibilité de la technique, en mesurant des signaux d'intensité très faible. La

sensibilité des mesures se compare favorablement à toutes les publications précédentes sur la technique. Nous avons observé un pic de chaleur dégagée lors du recuit, centré à 180°C, d'une aire augmentant de 3.7×10^{10} eV par heure d'illumination. En supposant une énergie de 1 eV par défaut, ceci indique que la densité de défauts créés dans le matériau est de l'ordre de $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ par heure d'illumination. À saturation, notre densité de défauts est inférieure à $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Ces valeurs sont consistantes avec les autres expériences effectuées sur les recuits des défauts de l'effet Staebler-Wronski. Il serait intéressant, dans une expérience future, d'effectuer un balayage à partir d'une faible température (e.g. celle de l'azote liquide) afin d'observer le recuit d'éventuels défauts qui recuisent à température de la pièce. Des mesures identiques sur des échantillons de silicium cristallin pur (dans lesquels aucun effet SW n'est présent) seraient également avisées pour s'assurer que le signal provient réellement du recuit des défauts.

Références

- ¹ STERLING, H.F., SWANN, R.C.G. 1965. «Chemical Vapor Deposition Promoted by RF Discharge». *Solid-State Electronics*. 8. 653-654.
- ² CHITTICK, R.C., ALEXANDER, J.H., STERLING, H.F. 1969. «The Preparation and Properties of Amorphous Silicon». *Journal of the Electrochemical Society*. 116:1. 77-81.
- ³ MOLLER, H.J. 1993. *Semiconductors for solar cells*. Boston : Artech House. 343p.
- ⁴ WIESMANN, H., GHOSH, A.K., MCMAHON, T., STRONGIN, M. 1979. «a-Si:H produced by high temperature thermal decomposition of silane». *Journal of Applied Physics*. 50. 3752-3754.
- ⁵ HAN, Daxing, YUE, Guozhen, LIN, Jing, HABUCHI, Hitoe, IWANICZKO, Eugen, WANG, Qi. 2000. «Photodegradation in a-Si:H prepared by hot-wire CVD as a function of substrate and filament temperatures». *MRS Sympos. Proc.* 2000. 609. p. A22.7.1.
- ⁶ HOF, Ch., ZIEGLER, Y., PLATZ, R., WYRSCH, N., SHAH, A. 1998. «Stability of a-Si:H prepared by HWCVD and GDCVD using H₂ dilution evaluated by pulsed laser degradation.». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 227-230. 287-291.
- ⁷ MIYASATO, T., ABE, Y., TOKUMURA, M., IMURA, T., HIRAKI, A. 1983. «Fabrication of Si:H alloy with plenty of -SiH₃ by reactive sputtering onto low temperature substrate». *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters)*. 22. 580.
- ⁸ LUFT, Werner, TSUO, Y. Simon. 1993. *Hydrogenated Amorphous Silicon Alloy Deposition Processes*. New York : Marcel Dekker. 326p.
- ⁹ STAEBLER, D.L., WRONSKI, C.R. 1977. «Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si». *Applied Physics Letters*. 31:4. 292-294.
- ¹⁰ FRITZSCHE, H. 2001. «Development in understanding and controlling the SWE in a-Si:H». *Annual Review of Material Research*. 31. 47-79.
- ¹¹ OHSAWA, M., HAMA, T., AKASAKA, T., ICHIMURA, T., SAKAI, H., ISHIDA, S., UCHIDA, Y. 1985. «The Role of Hydrogen in the Staebler-Wronski Effect of a-Si:H». *Japanese Journal of Applied Physics*. 24:10. L838-L840.
- ¹² NORBERG, R.E., LEOPOLD, D.J., FEDDERS, P.A. 1998. «Non-bonded Hydrogen in a-Si:H». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 227-230. 124-127.
- ¹³ STUTZMANN, M., ROSSI, M.C., BRANDT, M.S. 1994. «Pulsed-light soaking of hydrogenated amorphous silicon». *Physical Review B*. 50:16. 11592-11605.
- ¹⁴ SKUMANICH, A., AMER, N.M., JACKSON, W.B. 1985. «Effects of dopants and defects on light-induced metastable states in a-Si:H». *Physical Review B*. 31:4. 2263-2269.
- ¹⁵ JANG, J., LEE, C. Geun, PARK, S. Chul, LEE, C. 1987. «Microscopic origin of light-induced changes in hydrogenated amorphous silicon». *Applied Physics Letters*. 51:21. 1673-1675.
- ¹⁶ GRASSO, V., MEZZASALMA, A.M., NERI, F., SAITA, G. 1984. «a-Si:H films: Influence of P- and B-Doping on Infra-Red Absorption Bands». *Il Nuovo Cimento*. 4D:2. 161-170.
- ¹⁷ STRADINS, P., FRITZSCHE, H. 1994. «Photo-induced creation of metastable defects in a-Si:H at low temperatures and their effect on the photoconductivity». *Philosophical Magazine B*. 69:1. 121.

- ¹⁸ KAMEI, T., HATA, N., MATSUDA, A., UCHIYAMA, T., AMANO, S., TSUKAMOTO, K., YOSHIOKA, Y., HIRAO, T. 68. «Deposition and extensive light soaking of highly pure a-si:h». *Applied Physics Letters*. 17. 2380.
- ¹⁹ HECK, S., BRANZ, H.M. 2001. «Fingerprints of two distinct defects causing light-induced photoconductivity degradation in hydrogenated amorphous silicon». *Applied Physics Letters*. 79. 3080-3082.
- ²⁰ NITTA, S., TAKAHASHI, Y., NODA, M. 1981. «Existence of irreversibility in Staebler-Wronski Effect and fatigue effect of photoluminescence of GD a-Si:H». *Journal of Physics*. 42. 395.
- ²¹ ISOYA, J., YAMASAKI, S., MATSUDA, A., TANAKA, K. 1994. *Philosophical Magazine B*. 69. 263-268.
- ²² ISOYA, J., YAMASAKI, S., OKUSHI, H., MATSUDA, A., TANAKA, K. 1993. «Electron-spin-echo envelope-modulation study of the distance between dangling bonds and hydrogen atoms in hydrogenated amorphous silicon». *Physical Review B*. 47. 7013-24.
- ²³ SHENG, S., SACHER, E., YELON, A. 2001. «Structural changes in amorphous silicon studies by X-ray photoemission spectroscopy : a phenomenon independent of the Staebler-Wronski effect?». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 282. 165-172.
- ²⁴ SHENG, S., SACHER, E., YELON, A. 2000. «X-Ray photoemission spectroscopic study of light-induced structural changes in a-Si». *MRS Sympos. Proc.* 2000. 609. A.10.1.
- ²⁵ STRATAKIS, E., SPANAKIS, E., FRITZSCHE, H., TZANETAKIS, P. 2000. «Stress and internal friction associated with light-induced structural changes of a-Si:H deposited on crystalline silicon microcantilevers». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 266-269. 506-510.
- ²⁶ ZHAO, Y., ZHANG, D.L., KONG, G.L., PAN, G., LIAO, X.B. 1995. «Evidence for light-induced increase of SiH bonds in undoped a-Si:H». *Physical Review Letters*. 74. 558-561.
- ²⁷ KONG, G.L., ZHANG, D.L., YUE, G.Z., WANG, Y.Q., LIAO, X.B. 1998. In *Amorphous and Microcrystalline Silicone Technology – 1998*, eds. R Scropp, HM Branz, M Hack, Pohl RO, Crandall Rs. 507. 697-707.
- ²⁸ LIU, X., SPIEL, C.L., POHL, R.O., IWANICZKO, E., CRANDALL, R.S. 2000. «Low temperature internal friction study of light-induced structural instability in hydrogenated amorphous silicon». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 266-269. 501-505.
- ²⁹ STUTZMANN, M., BRANDT, M.S., BAYERL, M.W. 2000. «Spin-dependant processes in amorphous and microcrystalline silicon: a survey». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 266-269. 1-22.
- ³⁰ SANTOS, P.V., JOHNSON, N.M., STREET, R.A. 1991. «Light-Enhanced Hydrogen Motion in a-Si:H». *Physical Review Letters*. 67:19. 2686-2689.
- ³¹ JACKSON, W.B., KAKALIOS, J. 1988. «Evidence for hydrogen motion in annealing of light-induced metastable defects in a-Si:H». *Physical Review B*. 37. 1020.
- ³² BRANZ, H.M., ASHER, S.E., NELSON, B.P. 1992. «New results on enhanced deuterium diffusion under illumination in amorphous silicon». *MRS Spring 1992*.
- ³³ WRONSKI, C.R. 1987. «Reversible Light-Induced Changes in a-Si:H and a-Si:H Solar Cells». *AIP Conference Proceedings* 157.

- ³⁴ CARLSON, D.E., RAJAN, K. 1997. «The reversal of light-induced degradation in a-Si solar cells by an electric field». *Applied Physics Letters*. 70. 2168.
- ³⁵ MOUSTAKAS, T.D., WRONSKI, C.R., MOREL, D.L. 1979. «Photovoltaic Properties of Reactively sputtered a-Si:H films». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 35:1980. 719.
- ³⁶ HIRABAYASHI, I., MORIGAKI, K., NITTA, S. 1980. «New Evidence for defect creation by high optical excitation in GD a-Si». *Japanese Journal of Applied Physics*. 19:7. L357.
- ³⁷ MOSLEY, L.E., PAESLER, M.A., SHIMIZU, I. 1985. «Microscopic Model of the Staebler-Wronski Effect». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 77-78. 389-392.
- ³⁸ STUTZMANN, M., JACKSON, W.B., TSAI, C.C. 1985. «Light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon: a systematic study». *Physical Review B*. 32:1. 23-47.
- ³⁹ ISHII, Nobuhiko, KUMEDA, Minoru, SHIMIZU, Tatsuo. 1985. «A model for the Staebler-Wronski effect based on charged impurities». *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters)*. 24. L444.
- ⁴⁰ BRANZ, H.M. 1998. «Hydrogen collision model of light-induced metastability in hydrogenated amorphous silicon». *Solid State Communications*. 105:6. 387-391.
- ⁴¹ HAN, D. 1998. «Experimental Study of the Factors Governing the Staebler-Wronski Photodegradation Effect in a-Si:H Solar Cells; Final Subcontract Report». In. *NREL.gov*. <http://www.nrel.gov/ncpv/pdfs/uncweb.pdf> (page consultée le 4 Janvier 2004)
- ⁴² ROSENCWAIG, Allan. 1990. *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*. Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company. 309p.
- ⁴³ SAINT-DENIS, Michel. 1989. *Étude de l'effet Staebler-Wronski par spectroscopie photoacoustique à transformée de Fourier*. 150 p. Mémoire de maîtrise en génie physique, École Polytechnique de Montréal.
- ⁴⁴ SMETS, A., KESSELS, W., VAN DE SANDEN, M.C.M. 2003. «Vacancies and voids in hydrogenated amorphous silicon». *Applied Physics Letters*. 82:10. 1547-1549.
- ⁴⁵ JIANG, E.Y., PALMER, R.A., CHAO, J.L. 1995. «Development and applications of a photoacoustic phase theory for multilayer materials : The phase difference approach». *Journal of Applied Physics*. 78:1. 460-469.
- ⁴⁶ BIO-RAD. 1996. *FTS 6000 Spectrometer Manual*. Cambridge : Bio-Rad. 542 p.
- ⁴⁷ JONES, Roger. Communication personnelle.
- ⁴⁸ LÉVESQUE, D., ROUSSET, G., BERTRAND, L. 1986. «Finite element simulation of the PA-thermal signal generation». *Canadian Journal of Physics*. 64. 1030.
- ⁴⁹ MILLER, R. 1986. «Digital simulation of PA impulse responses». *Canadian Journal of Physics*. 64. 1049.
- ⁵⁰ MATHWORKS. 2002. *Matlab*. Version 6.5. [Logiciel].
- ⁵¹ AFROMOWITZ, M.A., YEH, Pen-Shu, YEE, Sinclair. 1977. «PA Measurements of spatially varying optical absorption in solids: a theoretical treatment». *Journal of Applied Physics*. 48:1. 209.
- ⁵² CARSLAW, H.S., JAEGER, J.C. 1959. *Conduction of Heat in Solids*. Oxford : Clarendon Press. 512p.

- ⁵³ MAHAN, A.H., GEDVILAS, L.M., WEBB, J.D. 2000. «Si-H bonding in low hydrogen content amorphous silicon films as probed by infrared spectroscopy and X-ray diffraction». *Journal of Applied Physics*. 87:4. 1650.
- ⁵⁴ SHENG, S., KONG, G., LIAO, X. 2000. «Light and annealing induced changes in Si-H bonds in undoped a-Si:H», *Solid State Communications*. 116:9. 519-524.
- ⁵⁵ POIRIER, R., ROORDA, S., SCHIETTEKATTE, F., LALANCETTE, M., ZIKOVSKY, J. 2001. «Divacancies in proton irradiated silicon: Characterization and annealing mechanisms». *Physica B*. 308-310. 462-464.
- ⁵⁶ BATTEZZATI, L., DEMICHELIS, F., PIRRI, C.F., TRESSO, E. 1992. «Differential scanning calorimetry (DSC) studies of hydrogenated amorphous semiconductor alloys». *Physica B*. 176. 73-77.
- ⁵⁷ BUDAGUAN, B.G., AIVAZOV, A.A., MEYTIM, M.N., SAZONOV, A.Yu., BERDNIKOV, A.E., POPOV, A.A. 1997. «Metastability and relaxation processes in hydrogenated amorphous silicon». *Semiconductors*. 31:12. 1252-1256.
- ⁵⁸ BUDAGUAN, B.G., AIVAZOV, A.A., MEYTIM, M.N., SAZONOV, A., METSELAAR, J.W. 1998. «Relaxation processes and metastability in amorphous hydrogenated silicon investigated with differential scanning calorimetry». *Physica B*. 252. 198-206.
- ⁵⁹ SRIDHAR, N., CHUNG, D.D.L., ANDERSON, W.A., COLEMAN, J. 1995. «Thermodynamics and Kinetics of Hydrogen Evolution in Hydrogenated Amorphous Silicon Films». *Journal of Electronic Materials*. 24:10. 1451-1459.
- ⁶⁰ DANIELS, T. 1973. *Thermal Analysis*. Kogan Page Limited, London. 271p.
- ⁶¹ WUNDERLICH, B. 1991. *Thermal Analysis*. Academic Press, Inc, San Diego. 450p.
- ⁶² ZHANG, M., EFREMOV, M. Yu., SCHIETTEKATTE, F., OLSON, E.A., KWAN, A.T., LAI, S.L., WISLEDER, T., GREEN, J.E., ALLEN, L.H. 2000. «Size-dependant melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements». *Physical Review B*. 62:15. 10548-10557.
- ⁶³ LAI, S.L., RAMANATH, G., ALLEN, L.H., INFANTE, P., ZMA, P. 1995. «High Speed scanning microcalorimetry with monolayer sensitivity». *Applied Physics Letters*. 67:9. 1229.
- ⁶⁴ LAI, S.L., RAMANATH, G., ALLEN, L.H., INFANTE, P. 1997. «Heat capacity measurements of Sn nanostructures using a thin-film differential scanning calorimeter with 0.2 nJ sensitivity». *Applied Physics Letters*. 70:1. 43.
- ⁶⁵ LAI, S.L., RAMANATH, G., ALLEN, L.H. 1998. «Melting Point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: Nanocalorimetry measurements». *Applied Physics Letters*. 72:9. 1098.
- ⁶⁶ EFREMOV, M.Yu., SCHIETTEKATTE, F., ZHANG, M., OLSON, E.A., KWAN, A.T., BERRY, R.S., ALLEN, L.H. 2000. «Discrete periodic melting point observations for nanostructure ensembles». *Physical Review Letters*. 85:17. 3560.
- ⁶⁷ OLSON, E.A., EFREMOV, M.Yu., KWAN, A.T., PETROVA, V., SCHIETTEKATTE, F., WARREN, J.T., ZHANG, M., ALLEN, L.H. 2000. «Scanning calorimeter for nanoliter-scale liquid samples». *Applied Physics Letters*. 77:17. 2671.

- ⁶⁸ OLSON, E.A., EFREMOV, M.Y., ZHANG, M., ZHANG, Z., ALLEN, L.H. 2003. «The Design and Operation of a MEMS Differential Scanning Nanocalorimeter for High-Speed Heat Capacity Measurements of Ultrathin Films». *Journal of Microelectromechanical Systems*. 12:3. 355.
- ⁶⁹ EFREMOV, M.Yu., OLSON, E.A., ZHANG, M., LAI, S.L., SCHIETTEKATTE, F., ZHANG, Z.S., ALLEN, L.H. 2003. «Thin-film differential scanning nanocalorimetry: heat capacity analysis». *Thermochimica Acta*. Sous publication.
- ⁷⁰ ZHANG, M., EFREMOV, M. Yu., OLSON, E. A., ZHANG, Z. S., ALLEN, L. H. 2002. «Real-time heat capacity measurement during thin-film deposition by scanning nanocalorimetry». *Applied Physics Letters*. 81:20. 3801.
- ⁷¹ WAGNER, D., IRSIGLER, P. 1984. «On the Annealing Behaviour of the Staebler-Wronski Effect in a-Si:H». *Applied Physics A : Solids and Surfaces*. 35. 9-12.
- ⁷² VANDERSCHUEREN, J., GASLOT, J. 1979. «Field-Induced Thermally Stimulated Currents». *Topics in Applied Physics*. 37. 135-223.